

Rec'd PCTO 21 APR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/037836 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 15/00

Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE). BACH,  
Ingrid [DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812 Bad Soden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010652

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. September 2003 (25.09.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 926.8 26. Oktober 2002 (26.10.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS  
GMBH [DE/DE]; Industriepark Höchst, Geb. F 821,  
65926 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht.  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp  
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt  
am Main (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: RHODIUM UND IRIIDIUM-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metal organic compounds which are phosphorescence emitters. Said compounds can be used as active components (functional materials) in a large number of areas related to the electronic industry. The inventive compounds are represented by the formulae (1) - (32) and (1a) - (8a).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (=Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die Formeln (1) bis (32) und (1a) bis (8a) beschrieben.

WO 2004/037836 A1

COVION Organic Semiconductors GmbH

C02037WO

KD

## Beschreibung

## Rhodium- und Iridium-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der  $d^8$ -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronik-industrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden. Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektro-lumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl.

US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metall-organischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und -Hexa-Nitro-funktionalisierte bis- und tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen [gemäß Verbindungen (1) bis (32) bzw. (1a) bis (8a)], die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein, da die Nitrofunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von

Funktionen (z.B. die Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und die Azoxy-Funktion) umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneiden der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So führen typische Reduktionsreaktionen ausgehend von den Nitroverbindungen zu den oben genannten Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und die Azoxy-Verbindungen, die dann unter C-N-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Iminbildung oder Hartwig-Buchwald-Kopplung) entweder weiter funktionalisiert werden können, oder auch als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren verwendet werden können.

Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitro-funktionalisierte bis- und tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Auch wenn die obigen Ausführungen hauptsächlich einen Einsatz der erfindungsgemäßen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und -Hexa-Nitro-funktionalisierten bis- und tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen in OLED Vorrichtungen beschreiben, sei darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen ebenfalls sehr gut in folgenden Vorrichtungen Verwendung finden können:

1. Verwendung in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, z.B. als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial.
2. Verwendung in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs).
3. Verwendung in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs).
4. Verwendung in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs = Organic Thin Film Transistor).
5. Verwendung in Organischen-Feststofflasern.

Als nächstliegender Stand der Technik zur Synthese der Nitroverbindungen (1) bis (32) kann die Nitrierung von neutralen Ruthenium(II)- bzw. Osmium(II)komplexen, die neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin- bzw. 2-(1'-naphthyl)pyridin- bzw. 2-Phenylchinolin-Liganden noch weitere einzählige Liganden tragen, gesehen werden [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright *Organometallics*, **1999**, *18*, 2813-2820 und A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 262-275]. Als Nitrierungsmittel wird Kupfer(II)nitrat in Essigsäureanhydrid verwendet. Nach chromatographischer Reinigung werden die entsprechenden, nitrierten Produkte in Ausbeuten von 10% bis 40% - in Einzelfällen bis zu 87% - erhalten.

Diese beiden Stellen weisen folgende Nachteile auf:

- (1) Es wird nur die Derivatisierung von Ru- oder Os-Komplexen, nicht aber diejenige von Rh- oder Ir-Verbindungen beschrieben.
- (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie man – beim Vorliegen von mehreren substituierbaren Stellen – gezielt zu den gewünschten Mono- oder Di- oder Tri-, Tetra-

oder Hexa-funktionalisierten Verbindungen gelangt, da in beiden Fällen jeweils nur eine Nitrierung in para- bzw. ortho-Stellung zum Metallatom pro Komplex-Molekül möglich ist.

Dagegen ist die Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitrierung von bis- und tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (1) bis (32) - gemäß Schemata 1, 2, 3 und 4 - ausgehend von den bis- bzw. tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (33) bis (64) mit einem Nitrierungsagens, unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Nitrierungsagens zu den Verbindungen (33) bis (64) sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktions-medium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 70 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1, 2 und 3). Die Darstellung der Ausgangsverbindungen (33) bis (64) kann zum Teil nach gängigen Literaturmethoden aber insbesondere auch nach den offengelegten bzw. die nicht offengelegten Anmeldung WO 02/060910, DE 10223337.3, WO 02/068435, DE 10155064.2, DE 10223337.3, DE 10215010.9 und DE 10238903.9 erfolgen.

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus, die in dieser Form bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden:

Erstens ist die selektive Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitrierung von bis- und tris-orthometallierten Rhodium- und Iridiumverbindungen unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert sie aus der Aktivierung, die die zum Rhodium- bzw. Iridium-Atom para- bzw. ortho-ständige Position(en) am koordinierten Phenylring durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Positionen gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Nitrierung, wird durch den Einsatz milder Nitrierungsagentien gezielt ausgenutzt. Zusätzlich findet man eine hohe Selektivität der Nitrierung der zum Metall para-ständigen Position im Vergleich zur ebenfalls möglichen ortho-Substitution, d.h. in einem gegebenen Molekül werden stets erst alle para-Positionen nitriert, bevor unter geeigneten Bedingungen, die Nitrierung in der ortho-Positionen erfolgt.

Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Nitrierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der 9ten Gruppe.

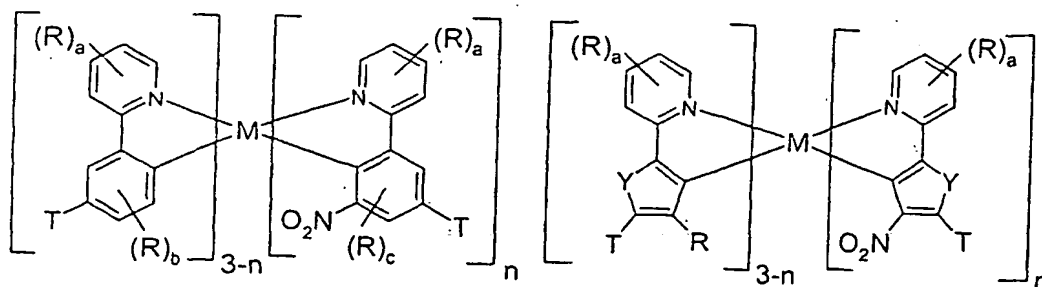
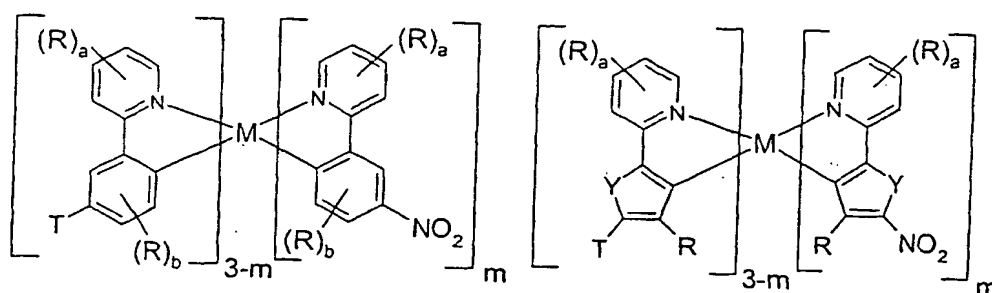
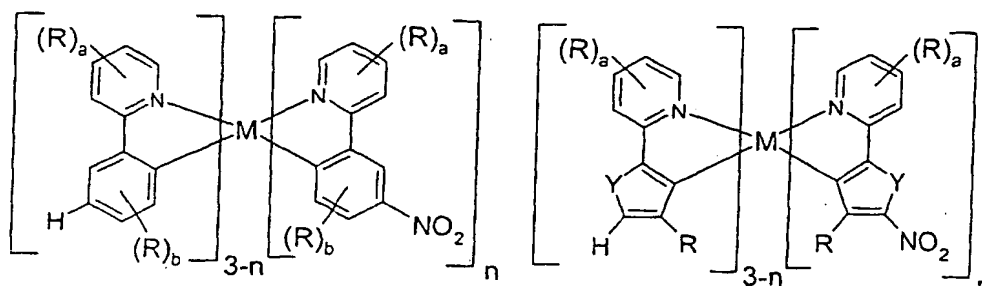
Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen - gegebenenfalls nach Umkristallisation -, aber ohne aufwendige chromatographische Reinigung, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in opto-elektronischen

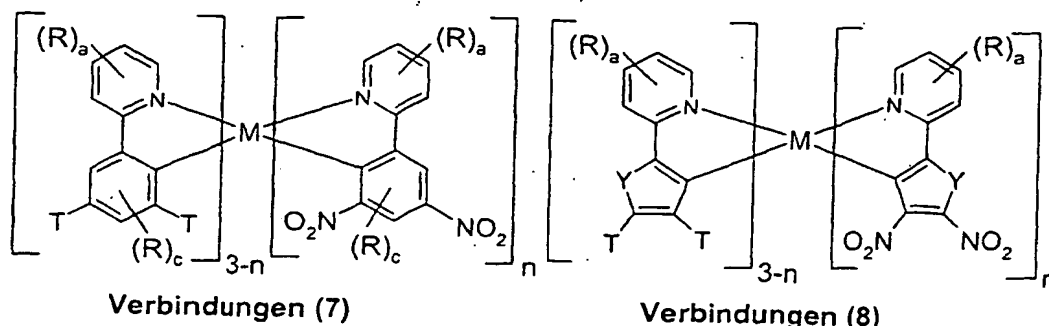
Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die tris-orthometallierten Verbindungen (1) bis (8) gemäß Schema 1,

Schema 1:





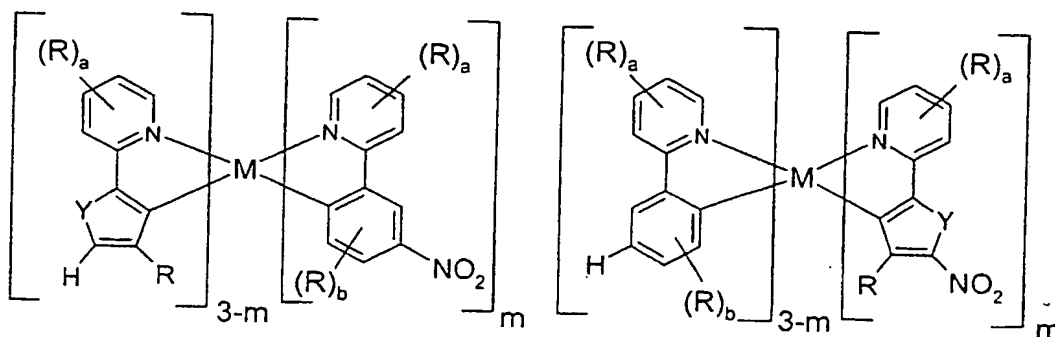
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir;
- Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- c ist 0, 1 oder 2;
- m ist 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3.

Bei den Verbindungen (1) bis (8) sind die homoleptischen Verbindungen bevorzugt.

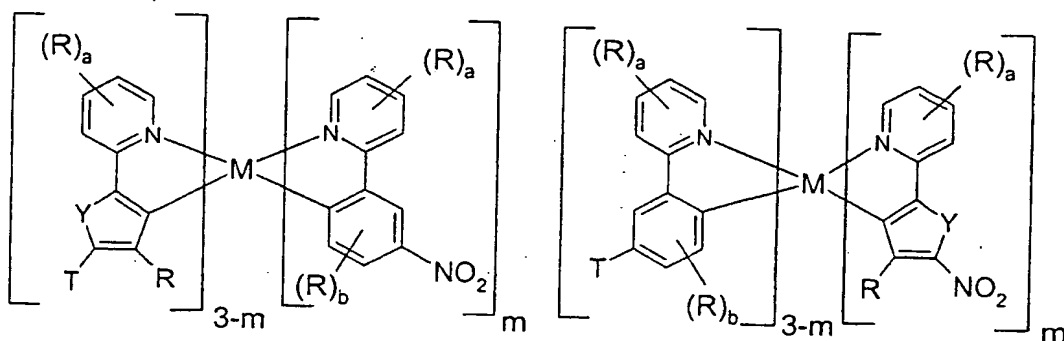
Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-Komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei den Verbindungen (1) und solche von Verbindungen (2) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Verbindungen (1a) bis (8a) gemäß Schema 2 beschrieben:

Schema 2:



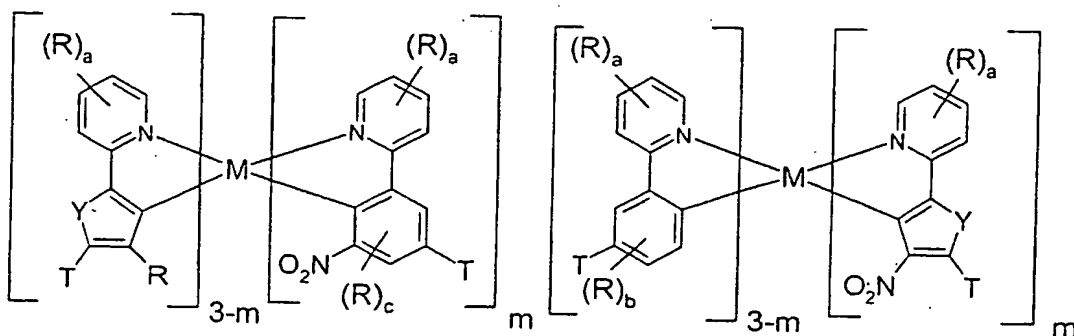
Verbindungen (1a)

Verbindungen (2a)



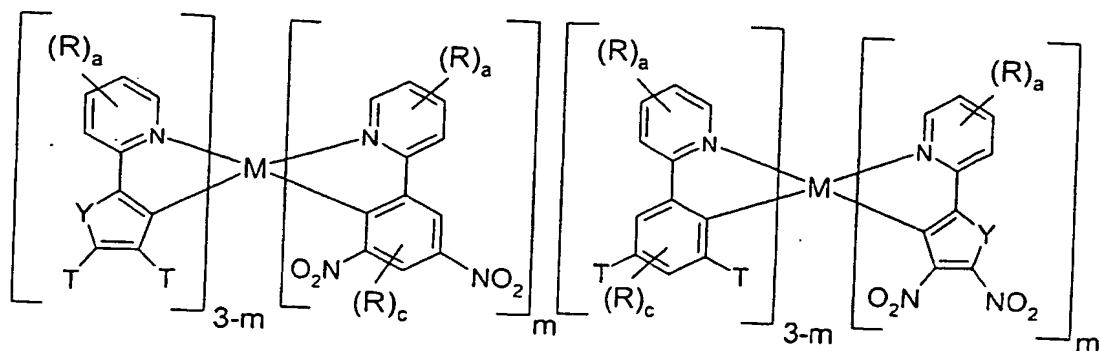
Verbindungen (3a)

Verbindungen (4a)



Verbindungen (5a)

Verbindungen (6a)



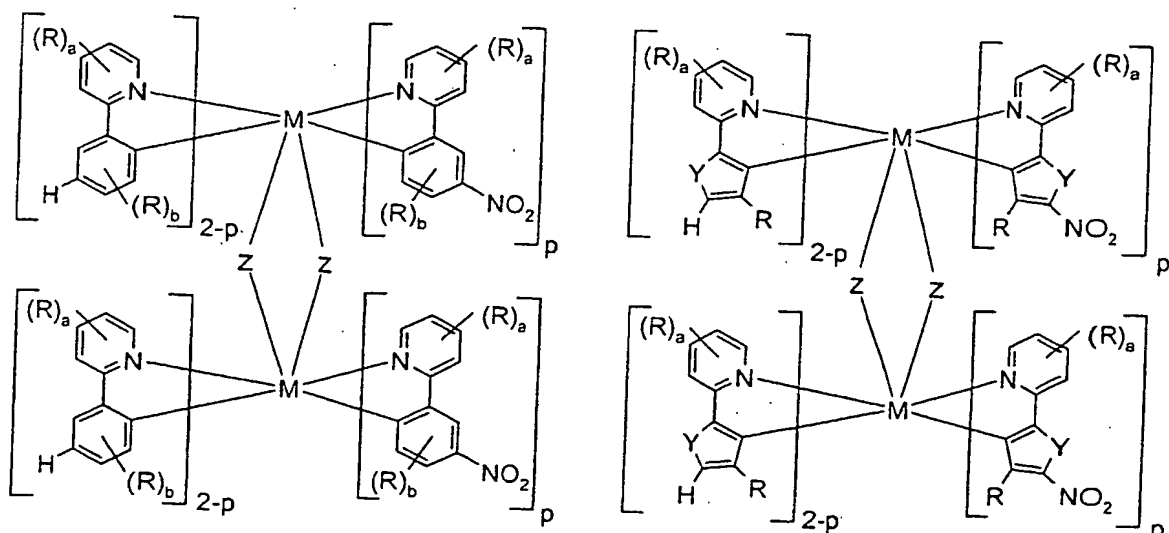
### Verbindungen (7a)

### Verbindungen (8a)

wobei die Symbole und Indizes die unter den Verbindungen (1) bis (8) genannten Bedeutungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die heteropleptischen, bis-orthometallierten Verbindungen (9) bis (16) gemäß Schema 3,

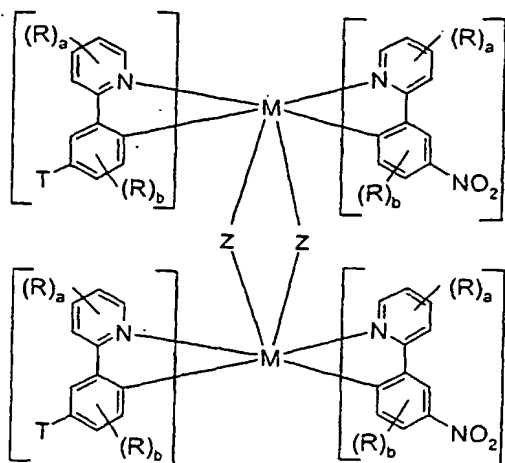
Schema 3:



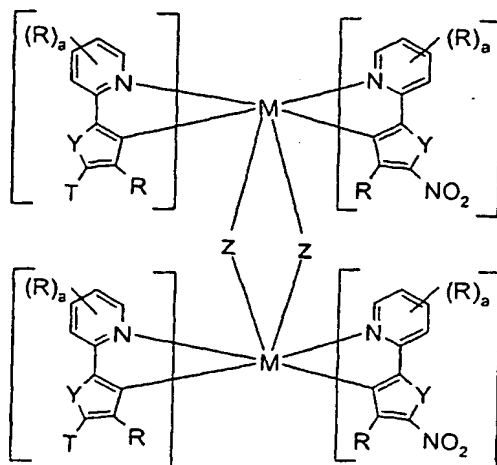
### Verbindungen (9)

### Verbindungen (10)

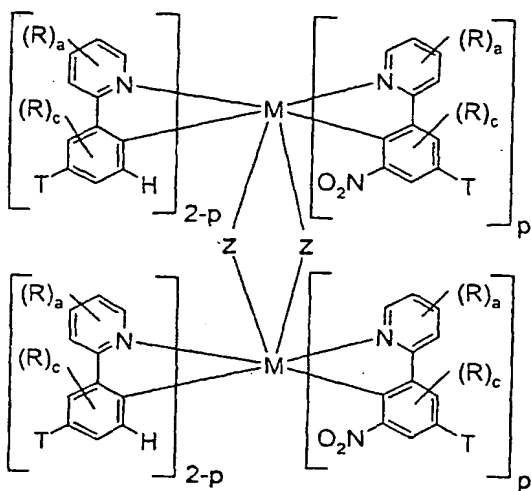




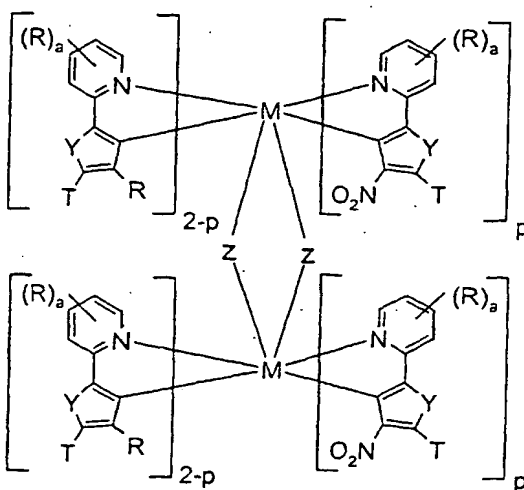
Verbindungen (11)



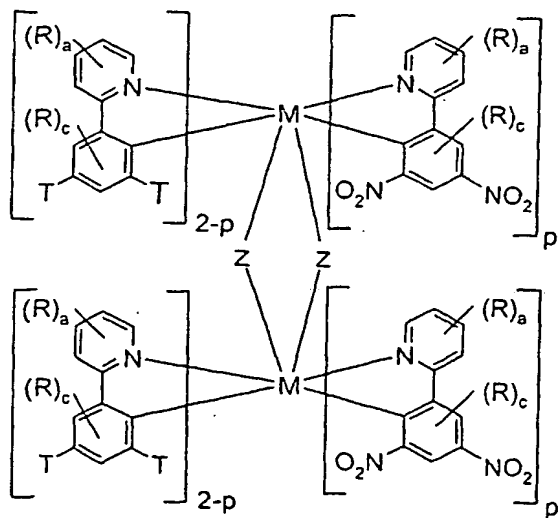
Verbindungen (12)



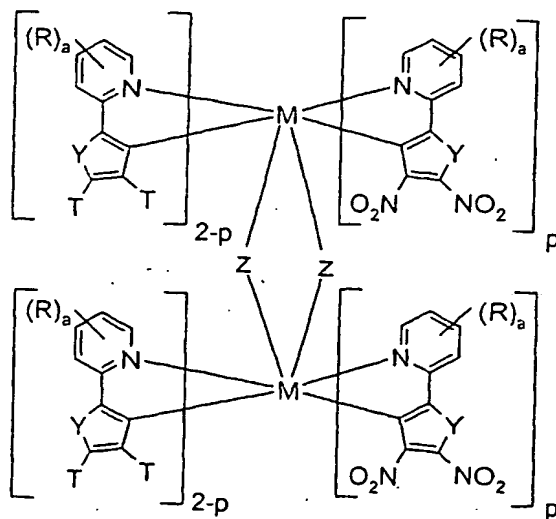
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



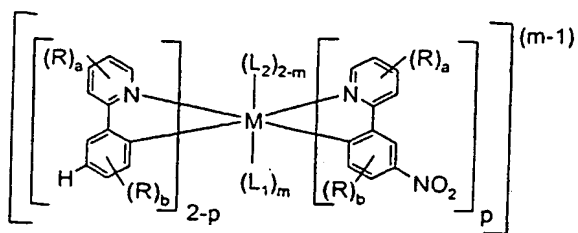
Verbindungen (16)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

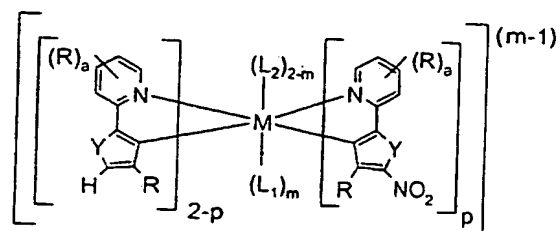
- M Rh, Ir;  
Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;  
Z ist gleich F, Cl, Br, I, O-R<sup>1</sup>, S-R<sup>1</sup>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;  
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;  
T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;  
R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;  
b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;  
c ist 0, 1 oder 2;  
p ist 1 oder 2.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die heteroleptischen, bis-orthometallierten Verbindungen (17) bis (32) gemäß Schema 4:

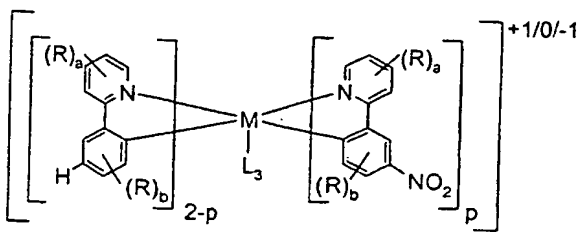
Schema 4:



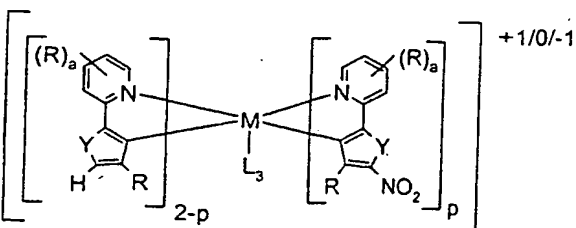
Verbindungen (17)



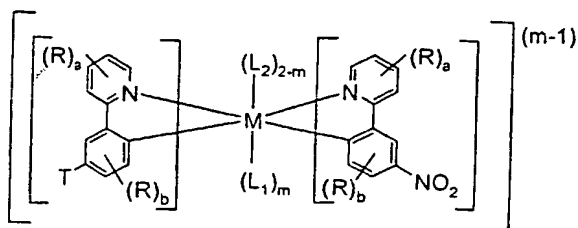
Verbindungen (18)



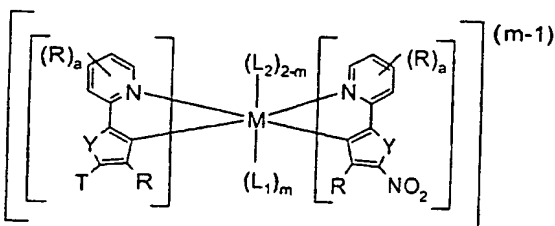
Verbindungen (19)



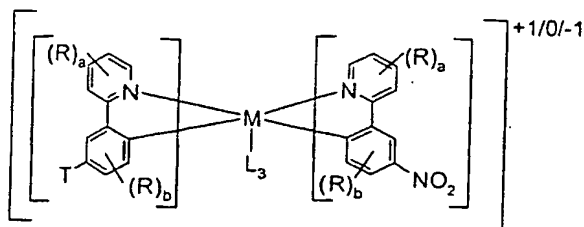
Verbindungen (20)



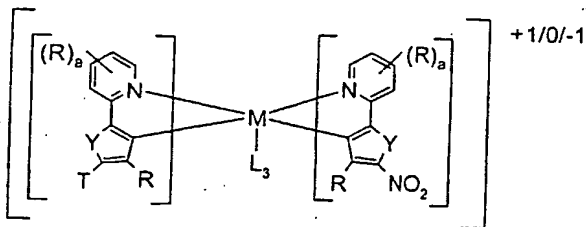
Verbindungen (21)



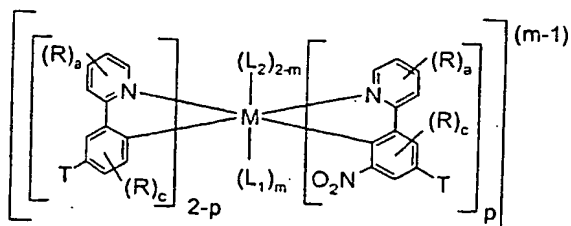
Verbindungen (22)



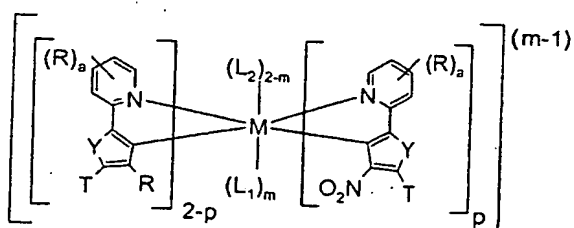
Verbindungen (23)



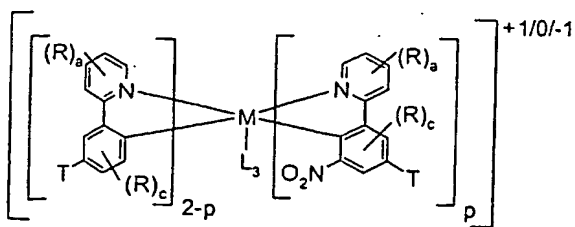
Verbindungen (24)



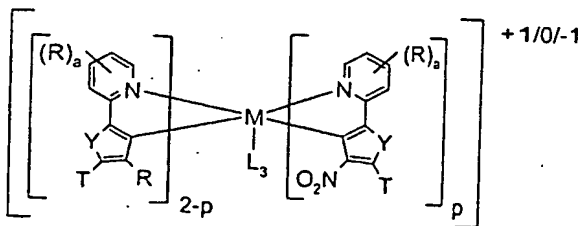
Verbindungen (25)



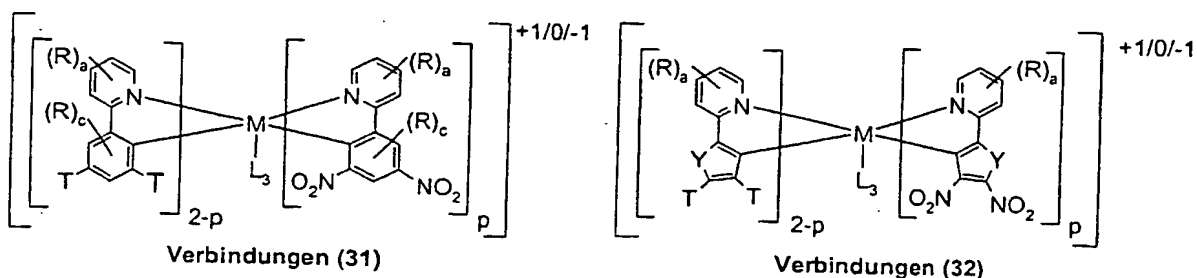
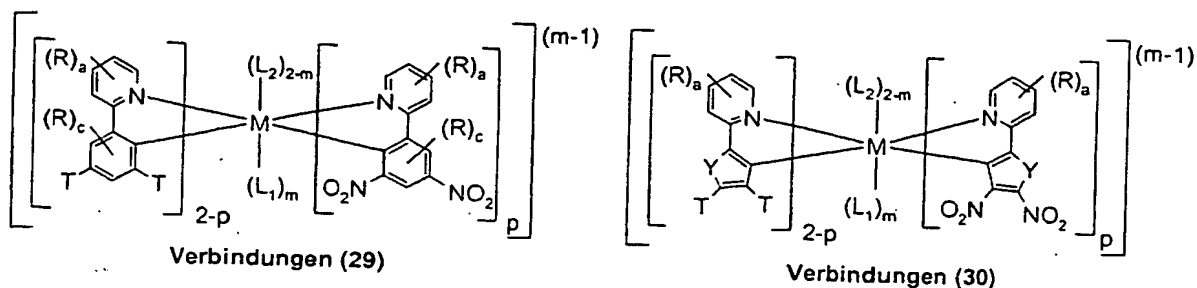
Verbindungen (26)



Verbindungen (27)



Verbindungen (28)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir;
- Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- L<sub>1</sub> ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
- L<sub>2</sub> ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

- $L_3$  ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;  
 a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;  
 b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;  
 m ist 0, 1 oder 2;  
 p ist 1 oder 2.

Erfindungsgemäße neutrale, einzählige Liganden  $L_1$  sind Kohlenmonoxid, Isonitrile wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z.B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsinin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin und stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin.

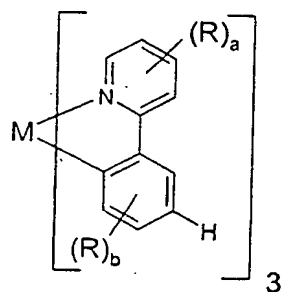
Erfindungsgemäße monoanionische, einzählige Liganden  $L_2$  sind die Halogenide F, Cl, Br, I und Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, Alkoholate wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, Thioalkoholate wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylate wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat und anionische, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid.

Erfindungsgemäße neutrale oder mono- oder dianionische zweizählige Liganden  $L_3$  sind Diamine wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl)pyridin, Dimine wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z.B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, wie Bis(dimethylphosphino)methan, wie Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, wie

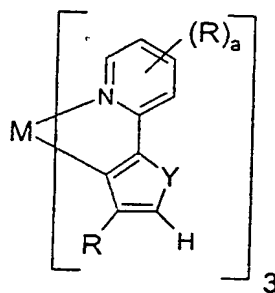
Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, wie Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylacetone, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkolate abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1) bis (32) durch Umsetzung der Verbindungen (33) bis (64) gemäß Schema 5:

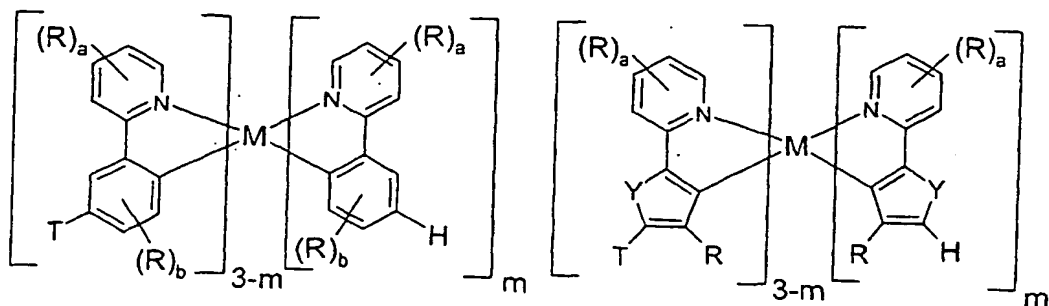
Schema 5:



Verbindungen (33)

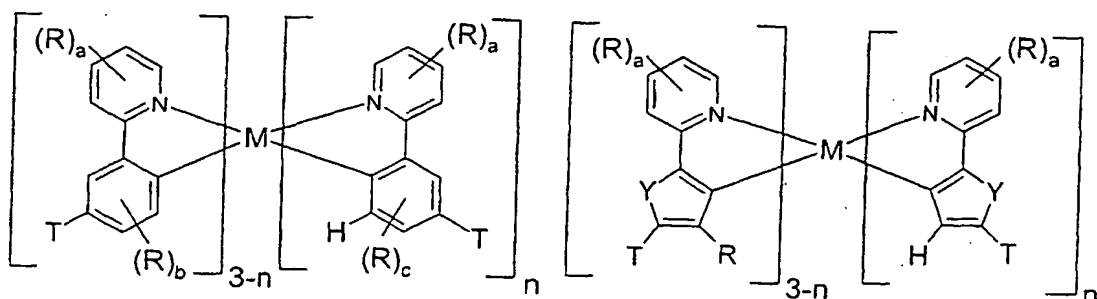


Verbindungen (34)



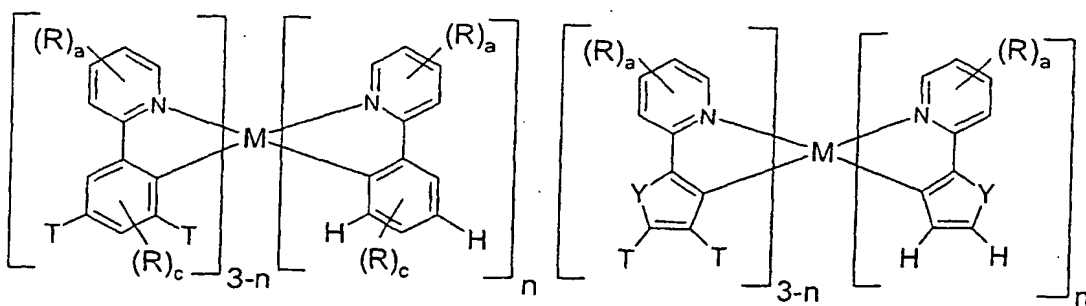
Verbindungen (35)

Verbindungen (36)



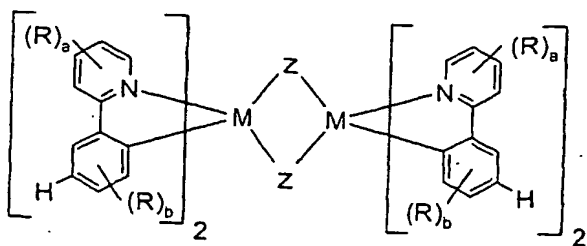
Verbindungen (37)

Verbindungen (38)

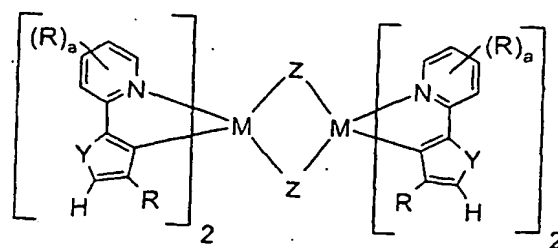


Verbindungen (39)

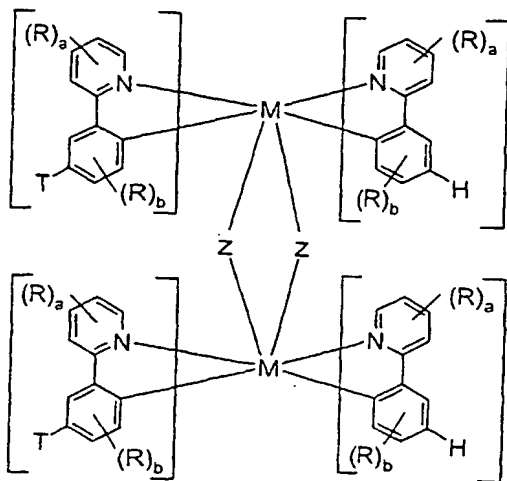
Verbindungen (40)



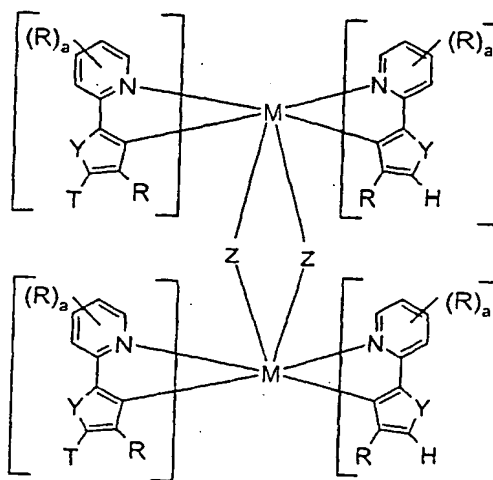
Verbindungen (41)



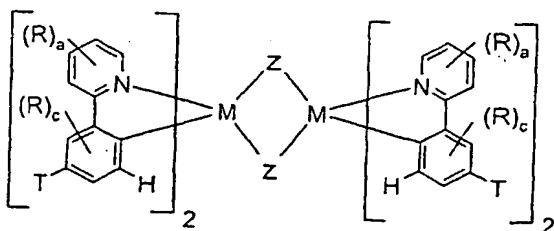
Verbindungen (42)



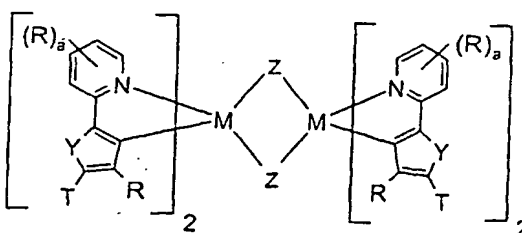
Verbindungen (43)



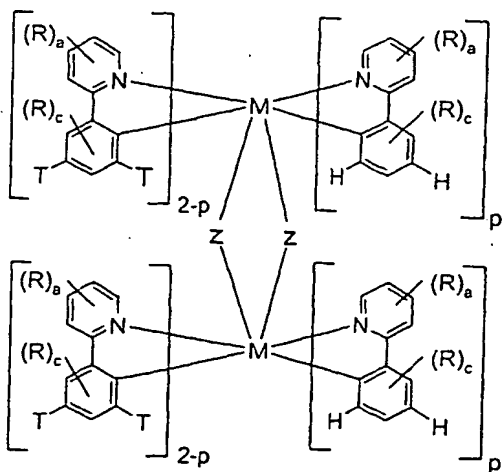
Verbindungen (44)



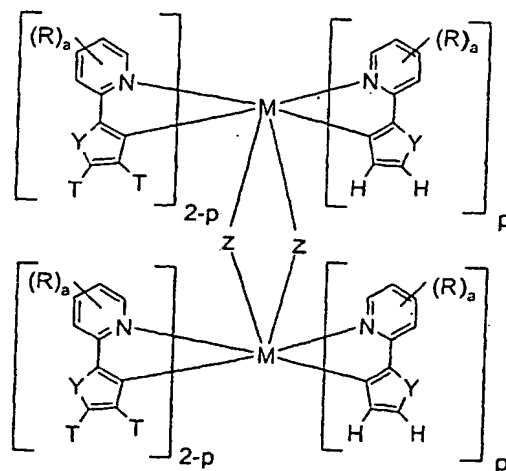
Verbindungen (45)



Verbindungen (46)

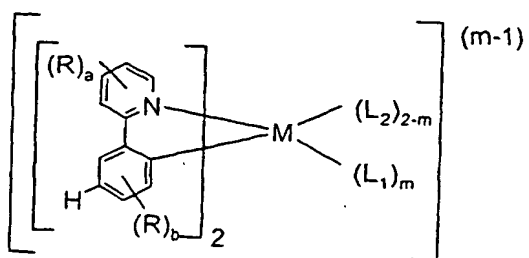


Verbindungen (47)

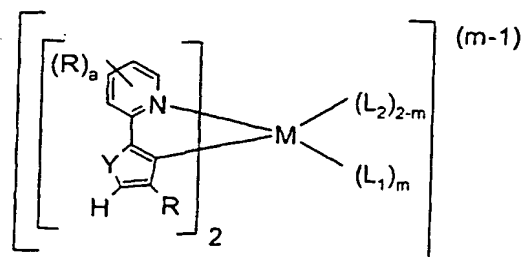


Verbindungen (48)

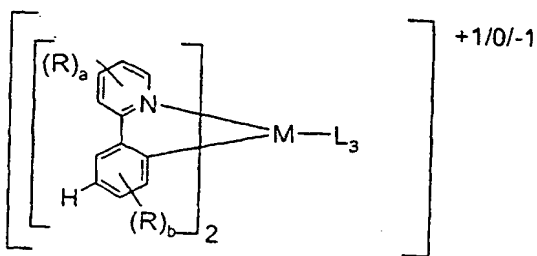




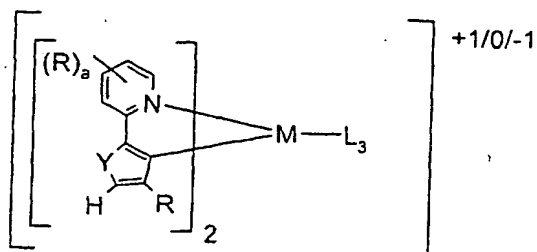
Verbindungen (49)



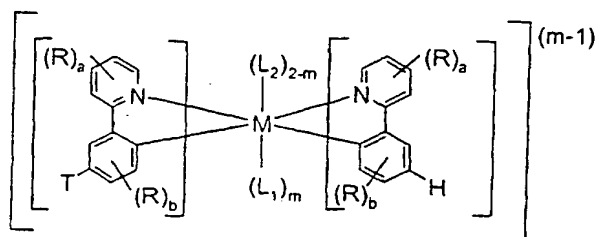
Verbindungen (50)



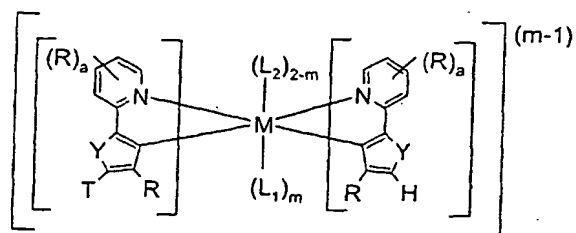
Verbindungen (51)



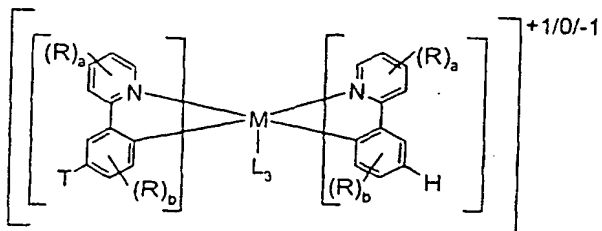
Verbindungen (52)



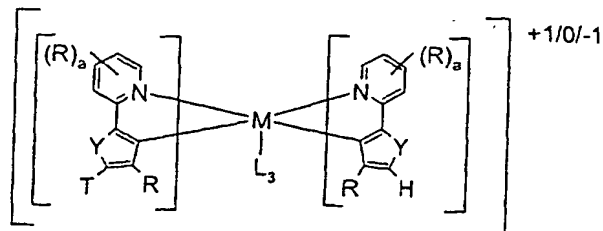
Verbindungen (53)



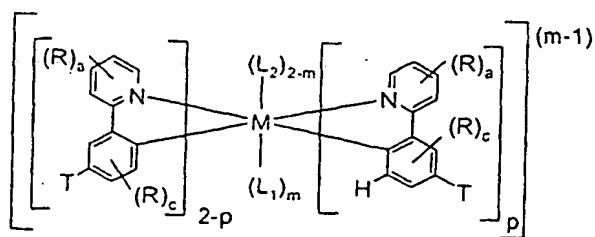
Verbindungen (54)



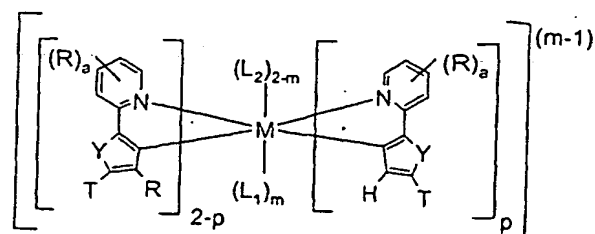
Verbindungen (55)



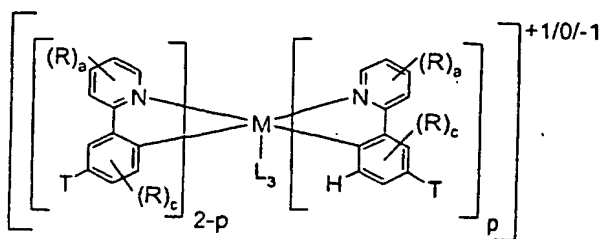
Verbindungen (56)



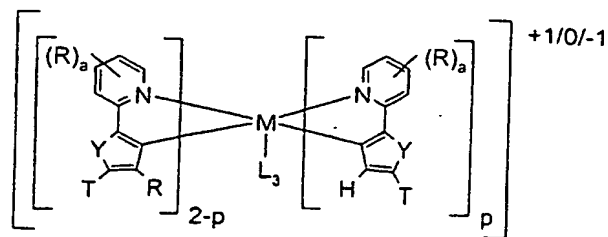
Verbindungen (57)



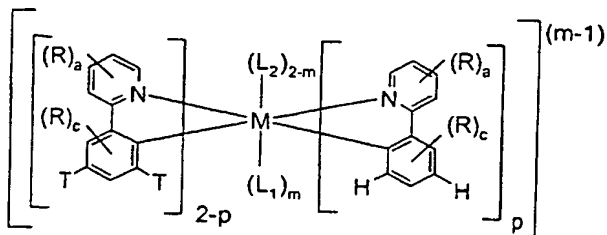
Verbindungen (58)



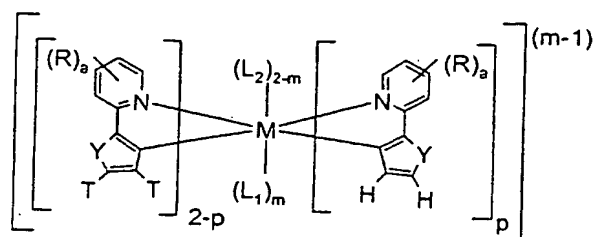
Verbindungen (59)



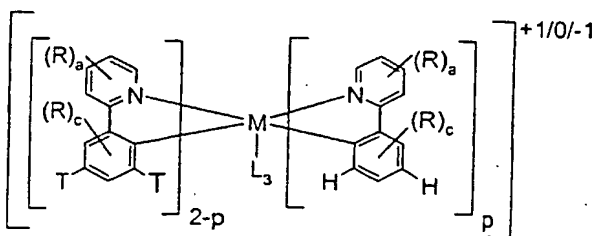
Verbindungen (60)



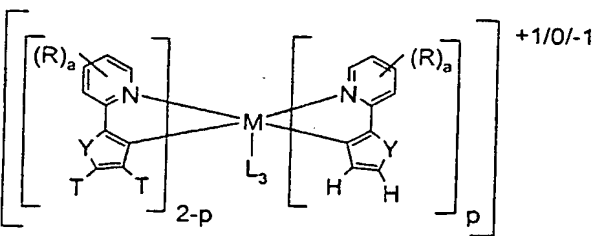
Verbindungen (61)



Verbindungen (62)



Verbindungen (63)



Verbindungen (64)

worin M und die Reste und Indizes Y, Z, R, T, R<sup>1</sup>, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, a, b, c, m und p die oben genannten Bedeutungen haben, mit Nitrierungsagentien.

In völlig analoger Weise gehen die erfindungsgemäßen Verbindungen mit gemischtem Ligandensatz (1a) bis (8a) aus den entsprechenden nicht nitrierten Ausgangsverbindungen mit gemischtem Ligandensatz, die hier im Einzelnen nicht graphisch dargestellt sind, hervor.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (32) und (1a) bis (8a) zeichnen sich durch die folgenden Eigenschaften besonders aus:

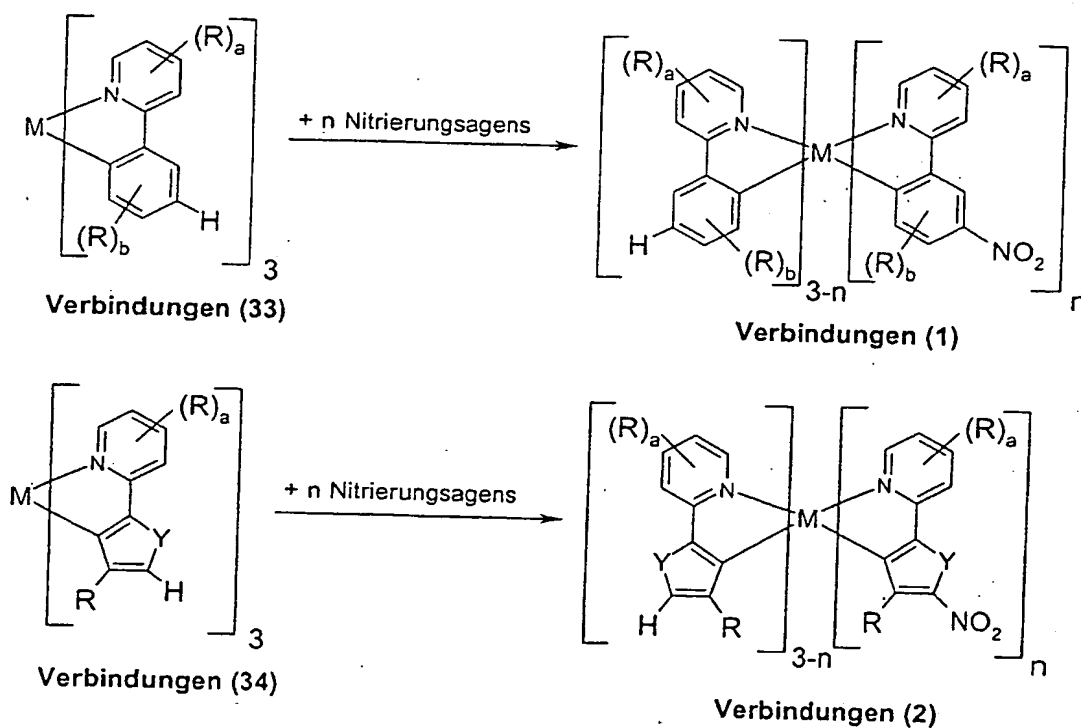
- 1) Wie bereits beschrieben sind sie wertvolle Intermediate, da die Nitro-Gruppierung durch eine Vielzahl gängiger organischer Reaktionen in vielseitige Funktionen wie z.B. die Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo-, Azoxy-Funktion, um nur einige Beispiele zu nennen, umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur ein Maßschneidern der physikalischen, elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Rhodium- und Iridiumbausteine, sondern auch ein Einbinden dieser in eine Vielzahl von Polymeren, möglich.
- 2) Die Nitro-Gruppe nimmt am konjugierten System der Rhodium- bzw. Iridium-Komplexe teil, so daß sie einen maßgeblichen Einfluß auf die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindungen hat. So können z.B. die Lage des HOMO und LUMO und damit das Oxidations- und Reduktionspotential, das Absorptionsspektrum, das

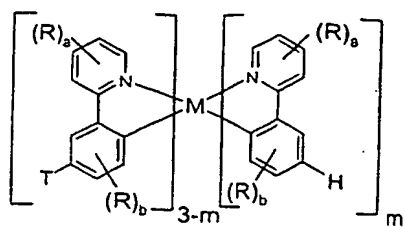
Emissionsspektrum, die Triplettlebensdauer und die Triplettquantenausbeute, um nur einige Eigenschaften zu nennen, gezielt beeinflusst werden.

3) Die Nitro-Gruppe besitzt außerdem ein hohes Akzeptorpotential, so daß sich die erfindungsgemäßen Verbindungen hervorragend zu Ladungstrennung eignen. Dieses Verhalten macht die erfindungsgemäßen Verbindungen unter anderem zu potentiellen Schlüsselbausteinen in photovoltaischen Vorrichtungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 6 exemplarisch an der Umsetzung der homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (33) bis (40) zu den nitrierten, homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (1) bis (8) erläutert, es gilt aber in dieser Form auch für die Umsetzung der heteroleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (33a) bis (40a) und den bis-orthometallierten Verbindungen (41) bis (64) zu den nitrierten, heteroleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (1a) bis (8a) und den bis-orthometallierten Verbindungen (9) bis (32), wobei stets die Verbindung (A+32 mit A = 1 bis 32) als Edukt zur Darstellung der Verbindung (A) dient.

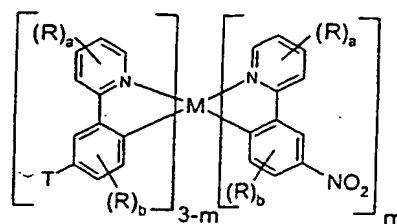
Schema 6:



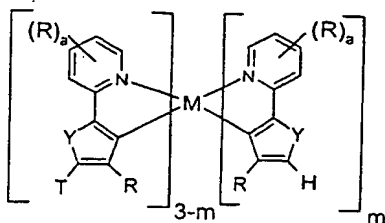


Verbindungen (35)

+ m Nitrierungsagens

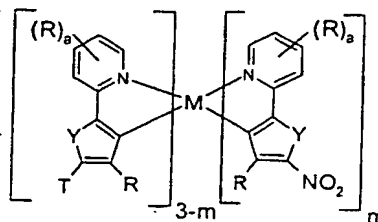


Verbindungen (3)

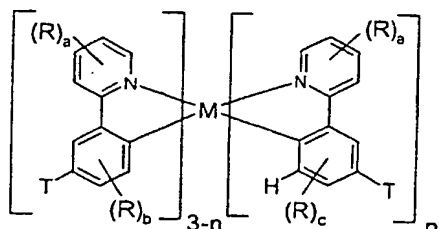


Verbindungen (36)

+ m Nitrierungsagens

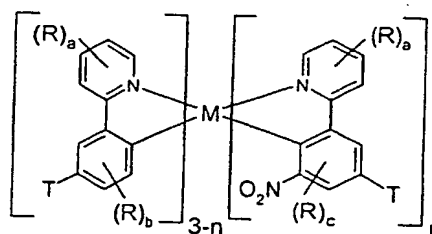


Verbindungen (4)

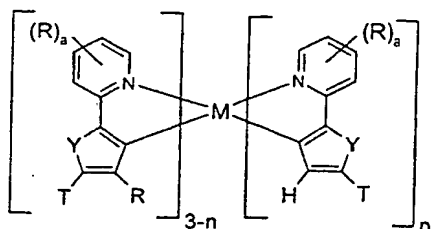


Verbindungen (37)

+ n Nitrierungsagens

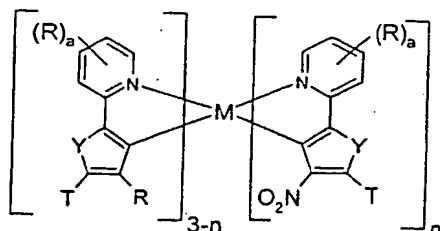


Verbindungen (5)

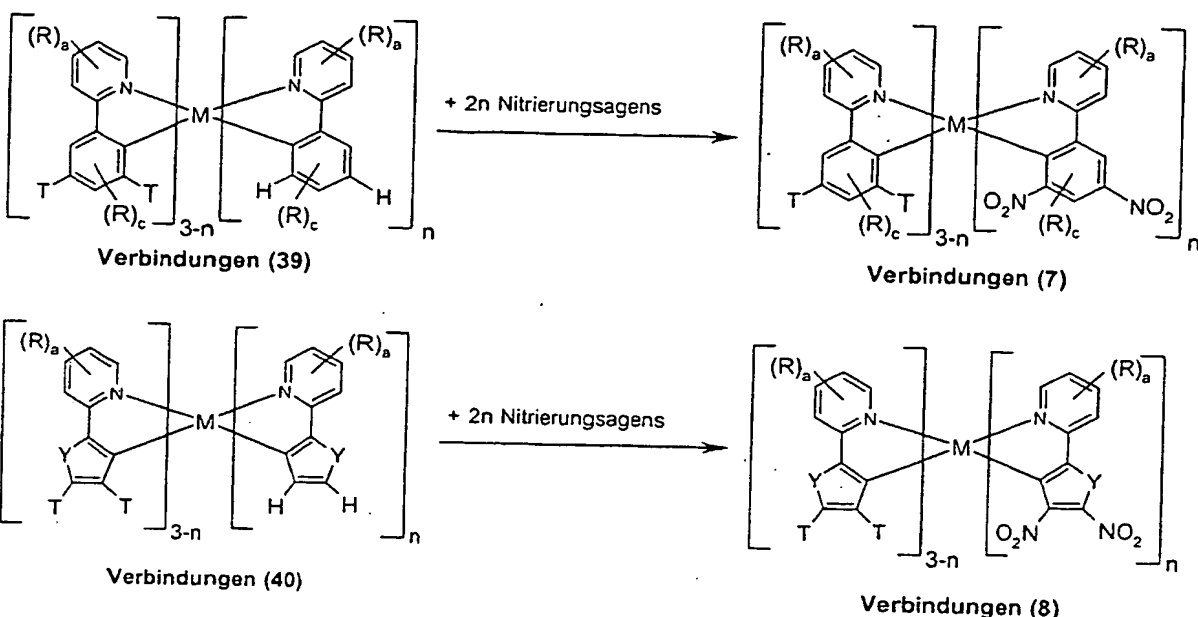


Verbindungen (38)

+ n Nitrierungsagens



Verbindungen (6)



Erfindungsgemäße Nitrierungsmitteln sind Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, Distickstofftetroxid, Distickstoffpentoxid, Nitroniumsalze des Typs  $\text{NO}_2\text{A}$ , wobei A ein geeignetes inertes Anion wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ist, Alkali- oder Erdalkalinitrate wie Lithium-, Natrium-, Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure bzw. deren Mischungen und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, Übergangsmetallnitrats wie Eisen(II)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Kobalt(III)-, Nickel(II)- oder Kupfer(II)-nitrit oder -nitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid bzw. deren Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Nitrierungsmitteln können in solche, die zu einer selektiven Nitrierung der para-Positionen (entspricht der 5'-Stellung gemäß Schema 7) und solche, die zu einer Pernitrierung der ortho- und para-Positionen (entspricht den Positionen 3' und 5' bei Phenylpyridinliganden und den Positionen 4' und 5' bei den Thiophenylpyridinen gemäß Schema 7) führen, unterteilt werden.

Zu ersteren gehören verdünnte Salpetersäure und stöchiometrisch eingesetzte Nitroniumsalze bzw. auch die Alkali- und Erdalkalinitrate in Organocarbonsäuren und deren Anhydride, insbesondere bei Temperaturen kleiner oder gleich Raumtemperatur.

Zu letzteren gehören konzentrierte Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure, Nitroniumsalze und auch die Alkali- und Erdalkalinitrate in Organocarbonsäuren und deren Anhydride sofern sie in überstöchiometrischen Mengen und bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit  $n = 1$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit  $n = 2$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ausschließlichen para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit  $n = 3$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (35) oder (36) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (3) oder (4) mit  $m = 1$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (35) oder (36) von 2 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (3) oder (4) mit  $m = 2$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit  $n = 1$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit  $n = 2$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit  $n = 3$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit  $n = 1$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 4 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit  $n = 2$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem  $\text{NO}_2^+$  oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 6 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit  $n = 3$ . Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die oben für die homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse gelten in analoger Weise auch für die heteroleptischen, bis- und tris-orthometallierten Verbindungen und sind dem Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun ersichtlich. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung verzichtet.

Außerdem sind die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z.B. Carbonsäuren wie Essigsäure oder Propionsäure, Carbonsäureanhydride wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, bezüglich der Nitrierung desaktivierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte

Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

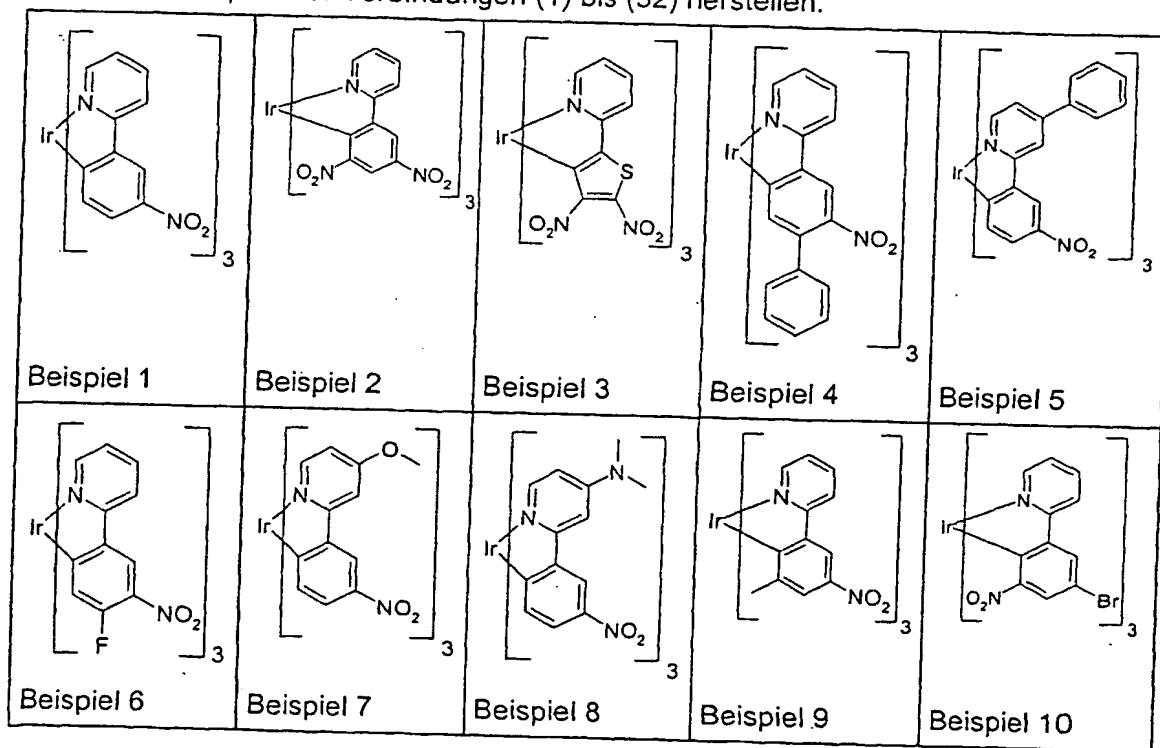
Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , ganz bevorzugt bei  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (33) bis (64) - im Bereich von  $0.0005 \text{ mol/l}$  bis  $2 \text{ mol/l}$ , besonders bevorzugt im Bereich von  $0.002 \text{ mol/l}$  bis  $0.1 \text{ mol/l}$ .

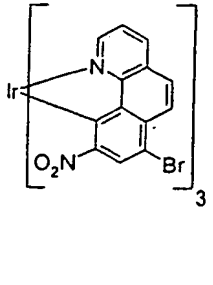
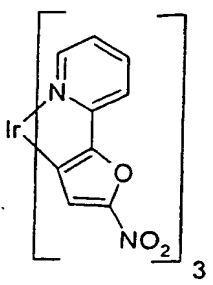
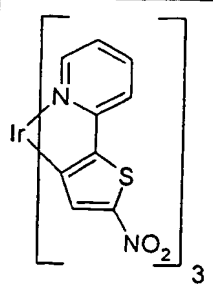
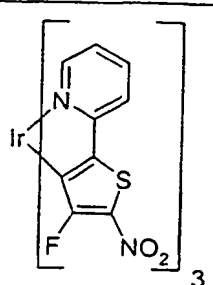
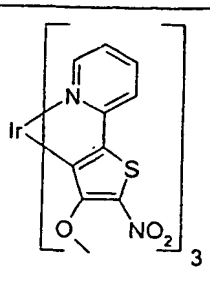
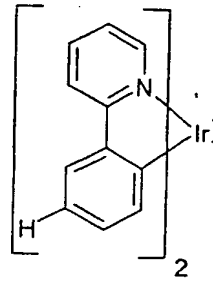
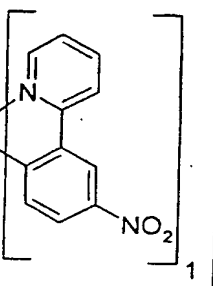
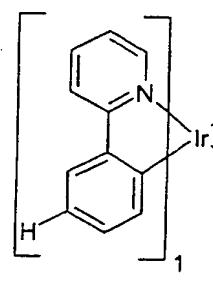
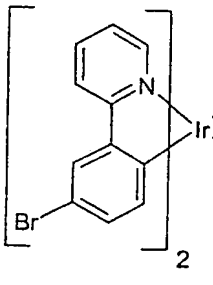
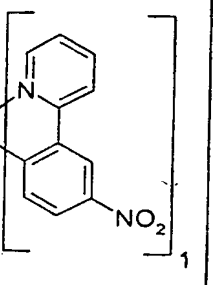
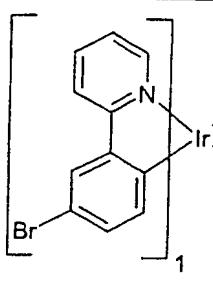
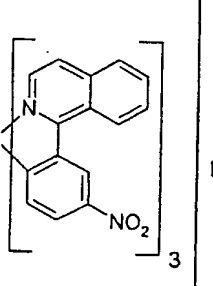
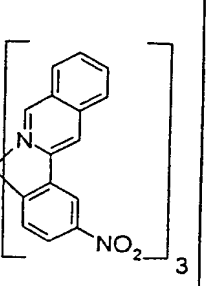
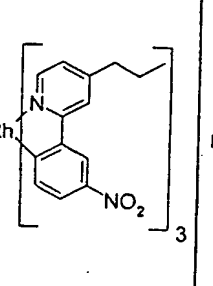
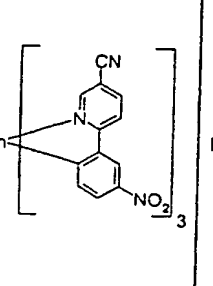
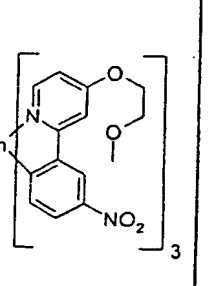
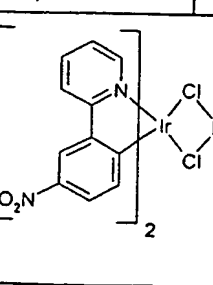
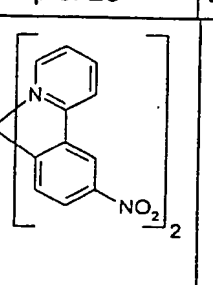
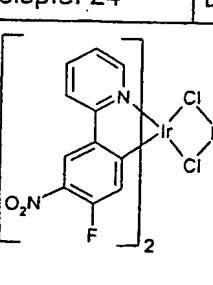
Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

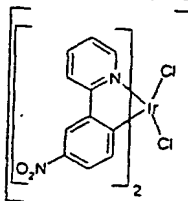
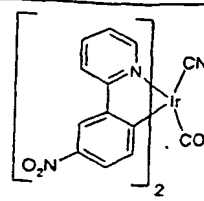
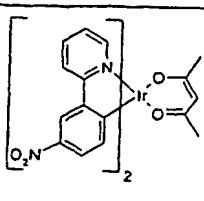
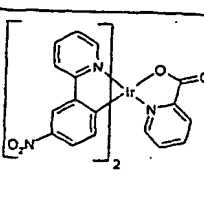
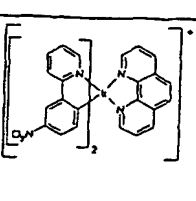
Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (1) bis (32) herstellen.

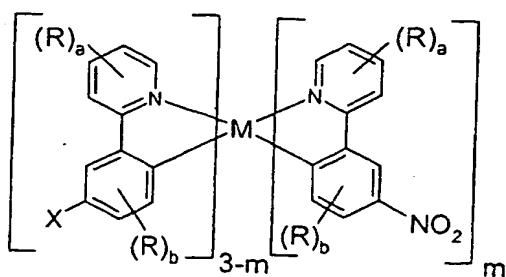




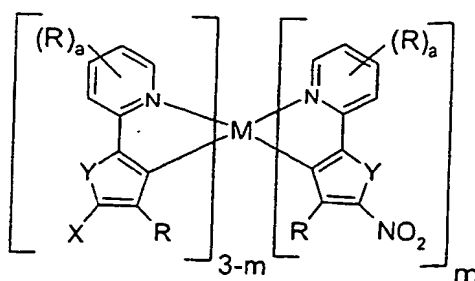
 Beispiel 11	 Beispiel 12	 Beispiel 13	 Beispiel 14	 Beispiel 15
 Beispiel 16	 Beispiel 17	 Beispiel 18		
 Beispiel 19	 Beispiel 20	 Beispiel 21		
 Beispiel 22	 Beispiel 23	 Beispiel 24	 Beispiel 25	 Beispiel 26
 Beispiel 27	 Beispiel 28	 Beispiel 29		

 <p>Beispiel 30</p>	 <p>Beispiel 31</p>	 <p>Beispiel 33</p>	 <p>Beispiel 34</p>	 <p>Beispiel 35</p>
--	--	--	---	--

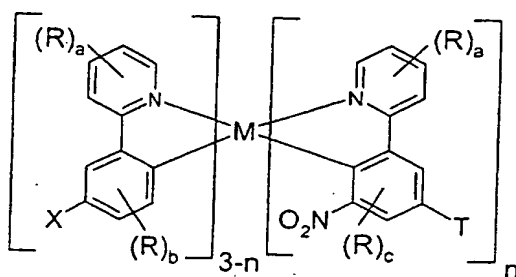
Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können - gegebenenfalls nach weiterer Funktionalisierung - beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere Verwendung finden. So können sie u. a. in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyfluorenen (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorenen (z. B. gemäß EP-894107), Poly-para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazolen oder auch Polythiophenen (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden, wobei sie sowohl in der Polymerkette selbst, als auch als Endgruppe am Kettenende oder gegebenenfalls in Seitenketten des Polymers zu liegen kommen können. Die Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Polymer erfolgt wie in Formel (3'), (4'), (5'), (6'), (7') und/oder (8') dargestellt:



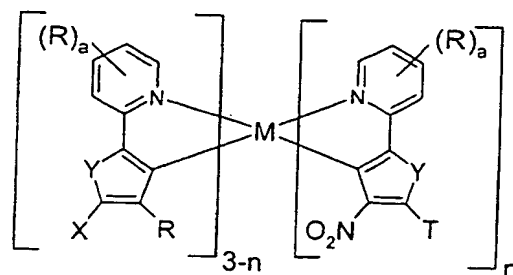
Verbindungen (3')



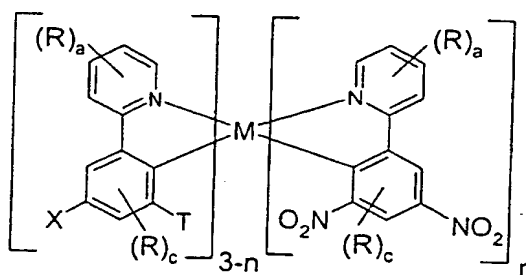
Verbindungen (4')



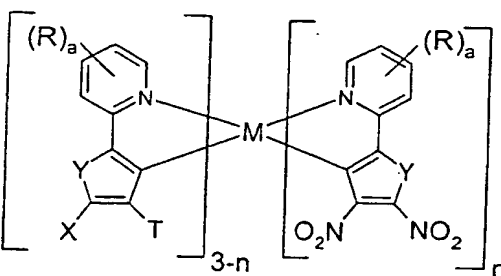
Verbindungen (5')



Verbindungen (6')

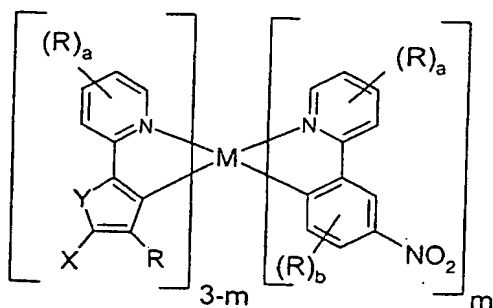


Verbindungen (7')

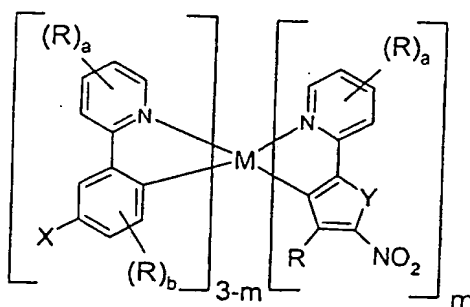


Verbindungen (8')

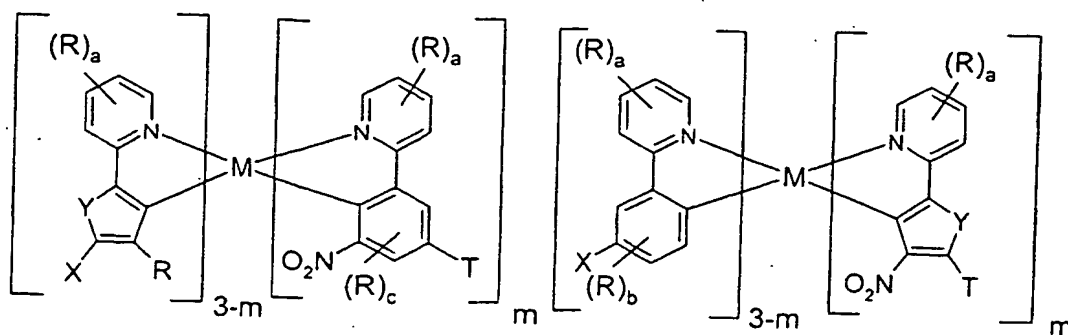
und/oder wie in den Formeln (3a'), (4a'), (5a'), (6a'), (7a') und/oder (8a') dargestellt:



Verbindungen (3a')

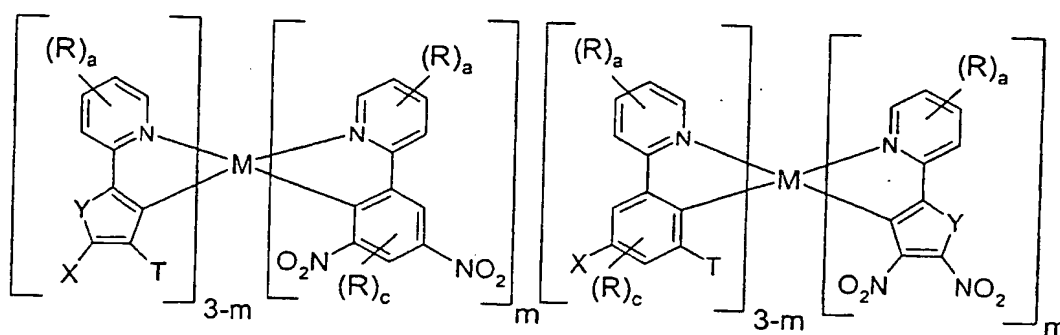


Verbindungen (4a')



Verbindungen (5a')

Verbindungen (6a')

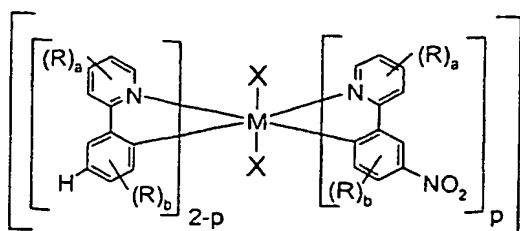


Verbindungen (7a')

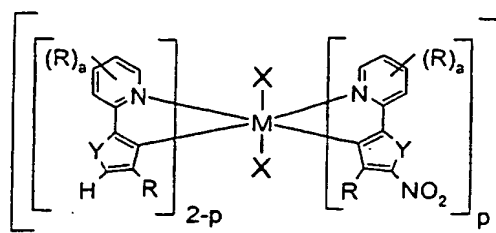
Verbindungen (8a')

wobei X eine Anbindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt und die weiteren Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben für Verbindung (3) bis (8) bzw. (3a) bis (8a) definiert.

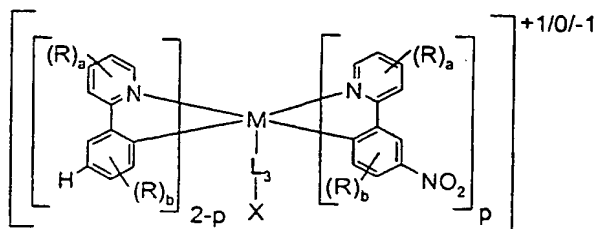
Weiterhin kann die Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Polymer auch erfolgen, wie in Formel (17'), (18'), (19'), (20'), (21'), (22'), (23'), (24'), (25'), (26'), (27'), (28'), (29'), (30'), (31') und/oder (32') dargestellt:



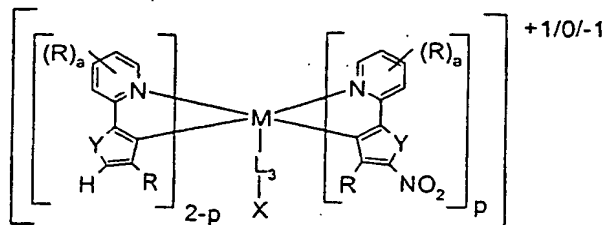
Verbindungen (17')



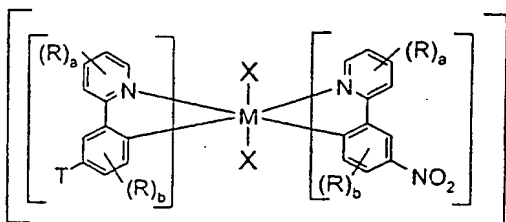
Verbindungen (18')



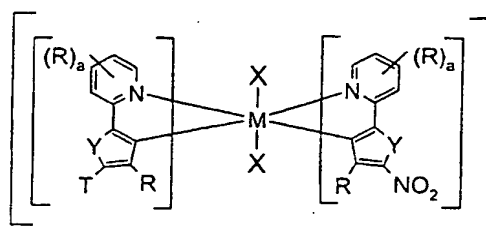
Verbindungen (19')



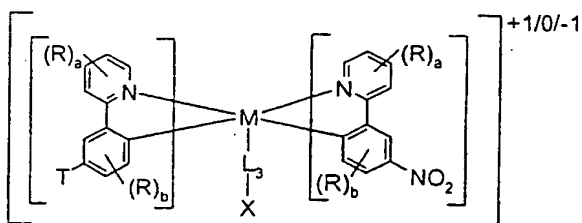
Verbindungen (20')



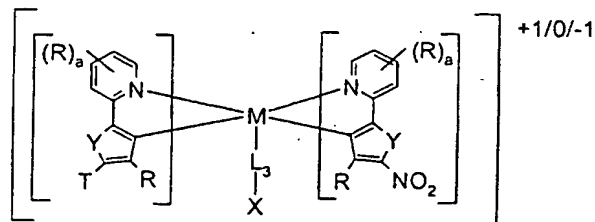
Verbindungen (21')



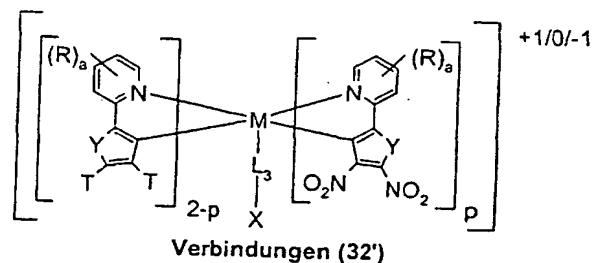
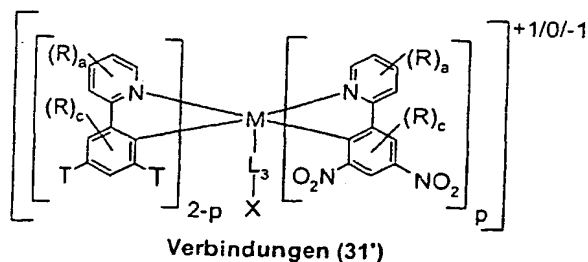
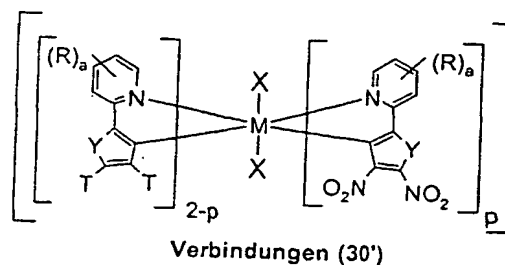
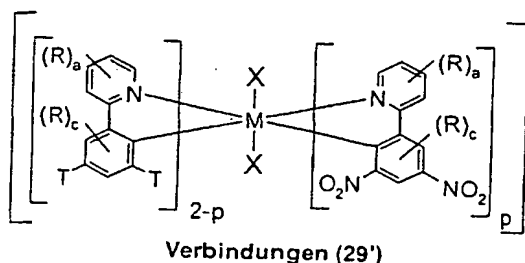
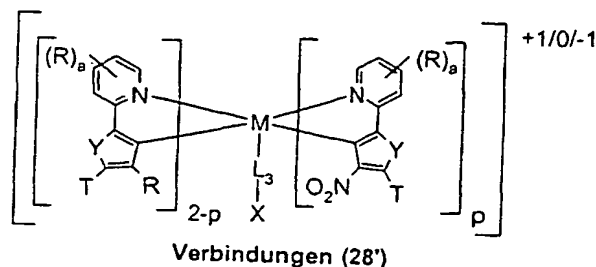
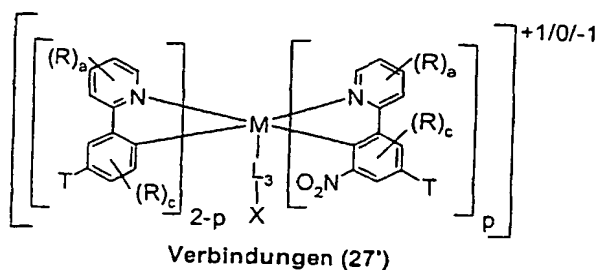
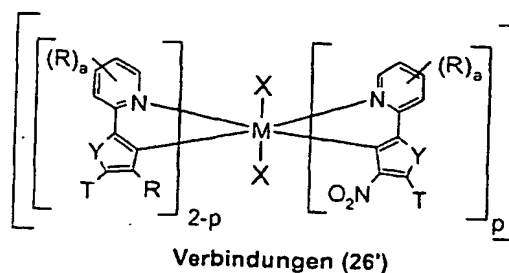
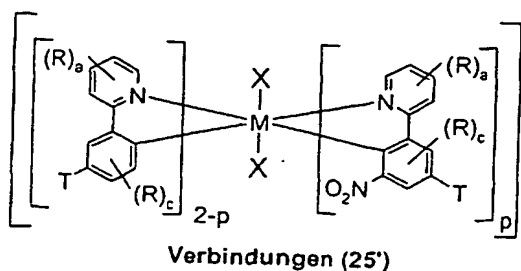
Verbindungen (22')



Verbindungen (23')



Verbindungen (24')



wobei X eine Anbindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt und die weiteren Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben für Verbindung (17) bis (32) definiert.

Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit von mindestens 0.1 Gew.-% in organischen aprotischen Lösungsmitteln, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen so z.B. Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Tetralin, wie Ethern so z.B. Tetrahydrofuran und Dioxan, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen so z.B. Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, wie Carbonsäureamiden so z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon aus.

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die erfindungsgemäßen nitrosubstituierten Metallkomplexe und die erfindungsgemäßen Polymere, die erfindungsgemäße nitrosubstituierte Metallkomplexe enthalten, finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser).

Gegenstand der Erfindung sind daher auch elektronische Bauteile, wie z. B. organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße nitrosubstituierte Metallkomplexe oder ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, die ein oder mehrere erfindungsgemäße nitrosubstituierte Metallkomplexe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können natürlich auch durch gängige organische Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Reduktion der Nitrogruppen zu Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und Azoxy-Funktionen zu nennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

### Beispiele

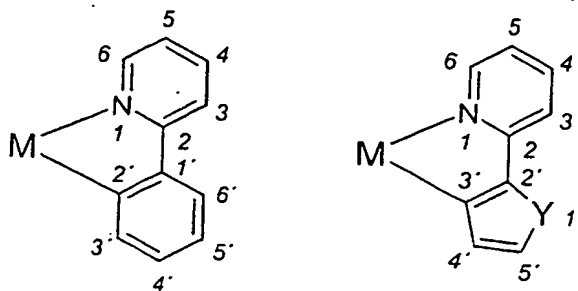
#### **Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:**

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bezogen. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III) wurde wie in der offengelegten Anmeldung WO 02/060910 beschrieben dargestellt.

Numerierungsschema für die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:



Schema 7:

**Beispiel 1: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-nitrophenyl)-κC]-iridium(III)**

2.08 g rauchende Salpetersäure, 100%, P.A. (Merck) wurden mit 0.2 ml Wasser verdünnt. Diese Mischung wurde zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von 200 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung wurde die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, auf 300 ml eingengt und dann mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen, aus DMSO/Ethanol umkristallisiert und dann im Vakuum (60°C, 10<sup>-4</sup> mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach <sup>1</sup>H-NMR - betrug 6.693 g – 6.814 g entsprechend 85.0% – 86.6%.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): [ppm] = 8.34 (br. dd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H6), 8.03 (d, 3 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H6'), 7.95 (ddd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H5), 7.69 (dd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H3), 7.28 (ddd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H4), 6.99 (dd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H4'), 6.73 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, H3').

**Beispiel 2: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(3,5-dinitrophenyl)-κC]-iridium(III)**

6.27 g rauchende Salpetersäure, 100%, P.A. (Merck) wurden bei Raumtemperatur zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol/Wasser (1:1 v:v) und drei mal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10<sup>-4</sup> mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.4% nach <sup>1</sup>H-NMR - betrug 8.150 g – 8.291 g entsprechend 88.1% – 89.6%.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): [ppm] = 8.83 (d, 3 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H4' oder H6'), 8.73 (m, 3 H, H3 oder H6), 8.11 (m, 3 H, H4 oder H5), 7.83 (d, 3 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H6' oder H4'), 7.35 (m, 3 H, H5 oder H4), 7.21 (m, 3 H, H6 oder H3).

**Beispiel 3: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(3,5-dinitrophenyl)-κC]-iridium(III)**

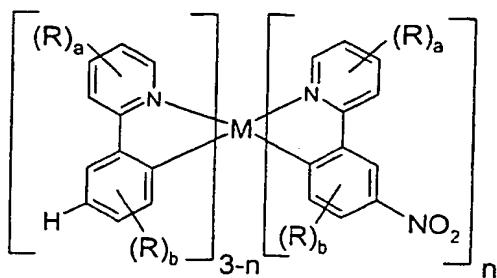
Zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten Suspension von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 300 ml Essigsäureanhydrid wurden 12.378 g (66 mmol) Kupfer(II)nitrat gefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt

und dann weitere 3 h bei 30°C gerührt. Nach Zugabe von 2000 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung wurde vom mikrokristallinen Niederschlag abfiltriert (P4). Dieser wurde dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus DMSO/Ethanol und Trocknen im Vakuum (60°C,  $10^{-4}$  mbar) betrug die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.6% nach  $^1\text{H-NMR}$  - 8.341 g - 8.702 g entsprechend 90.1% - 94.1%:  $^1\text{H-NMR}$  siehe Beispiel 2.

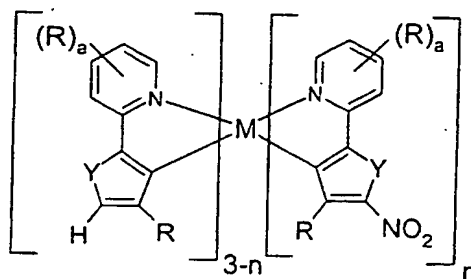
Patentansprüche:

C02037WO

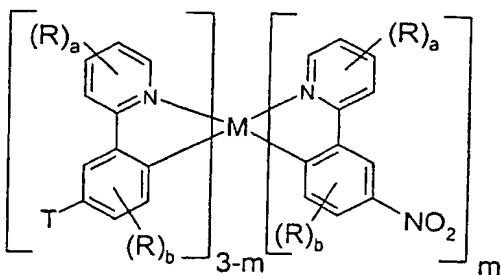
1. Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (8):



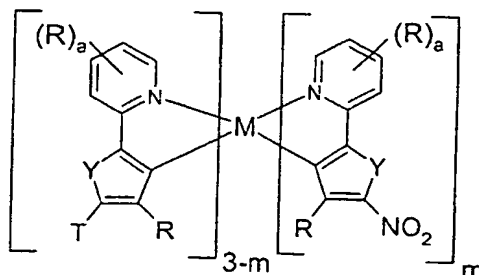
Verbindungen (1)



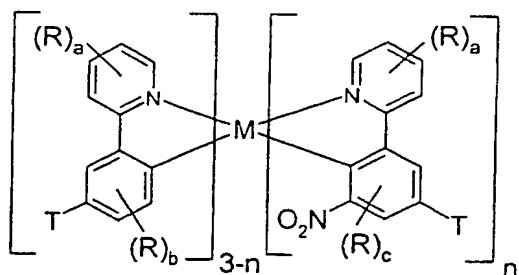
Verbindungen (2)



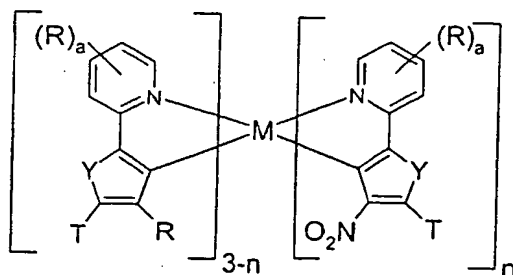
Verbindungen (3)



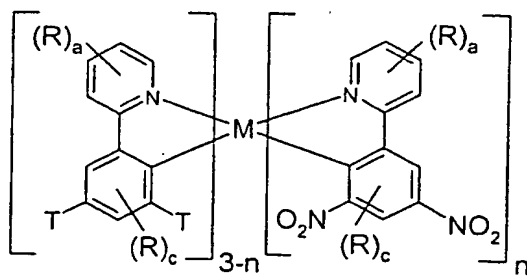
Verbindungen (4)



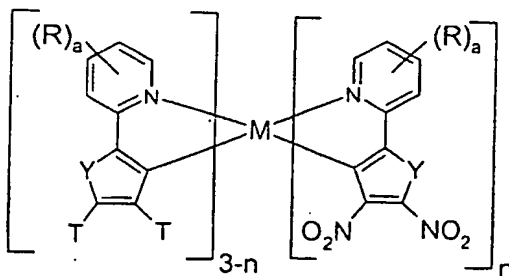
Verbindungen (5)



Verbindungen (6)



Verbindungen (7)



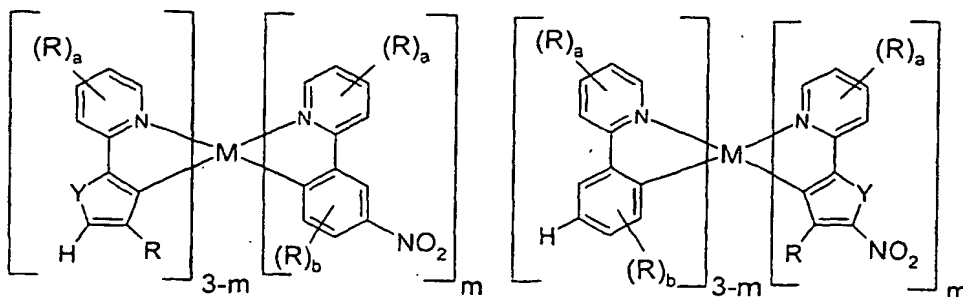
Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir ;

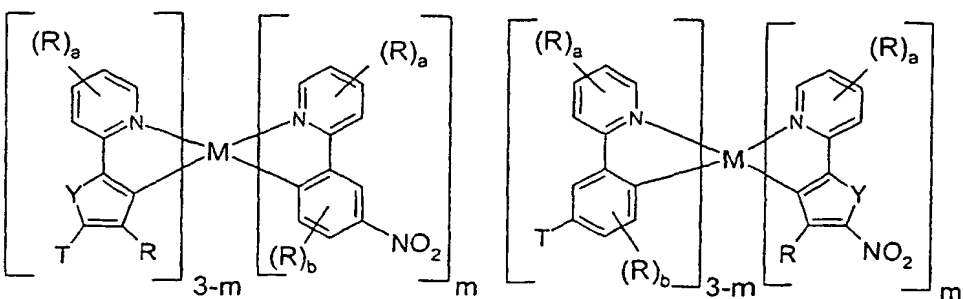
- Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- c ist 0, 1 oder 2;
- m ist 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3.

2. Verbindung gemäß Formel (1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a), (7a) und (8a):



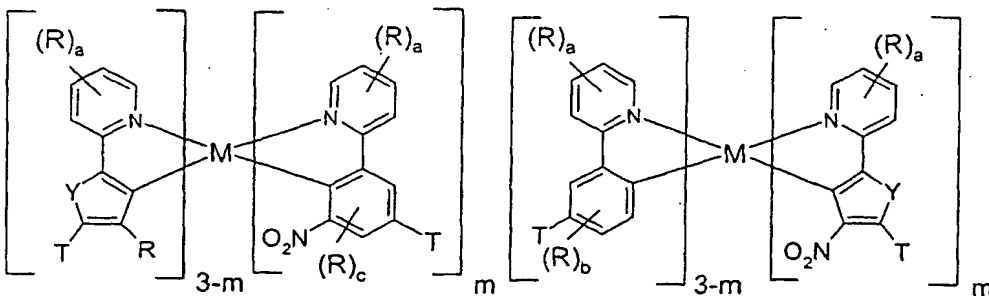
Verbindungen (1a)

Verbindungen (2a)



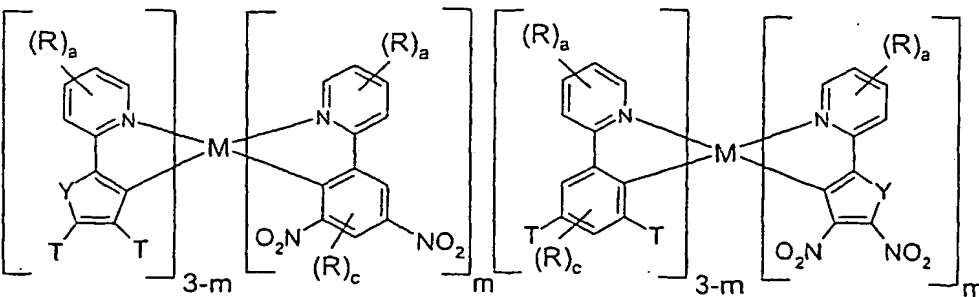
Verbindungen (3a)

Verbindungen (4a)



Verbindungen (5a)

Verbindungen (6a)



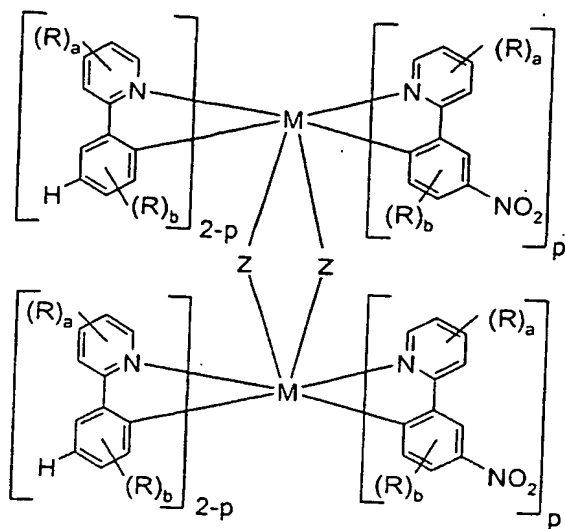
Verbindungen (7a)

Verbindungen (8a)

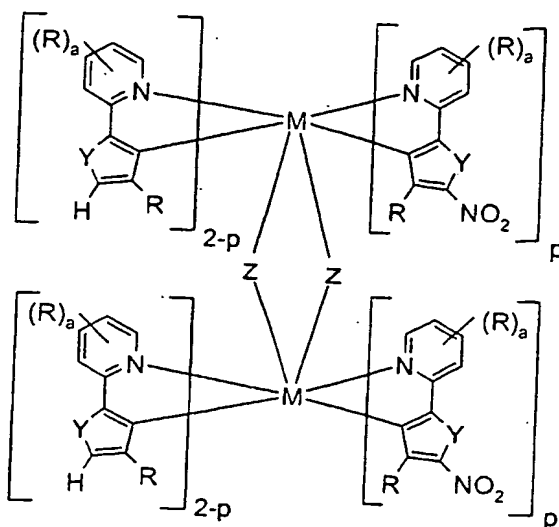
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir ;
- Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3.

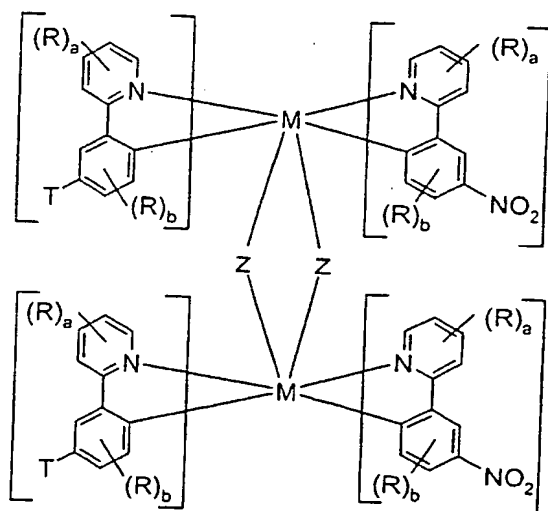
3. Verbindung gemäß Formel (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) und (16):



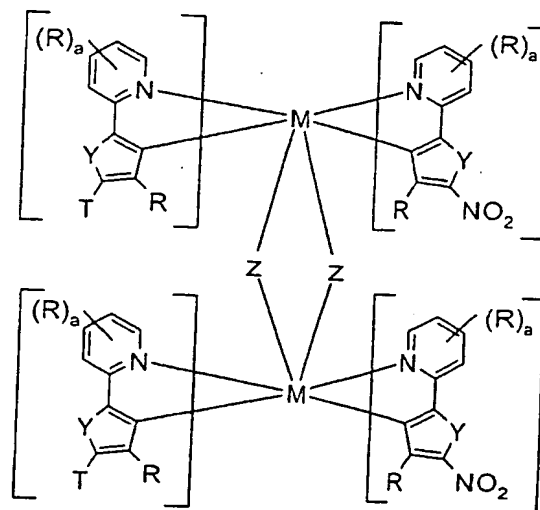
Verbindungen (9)



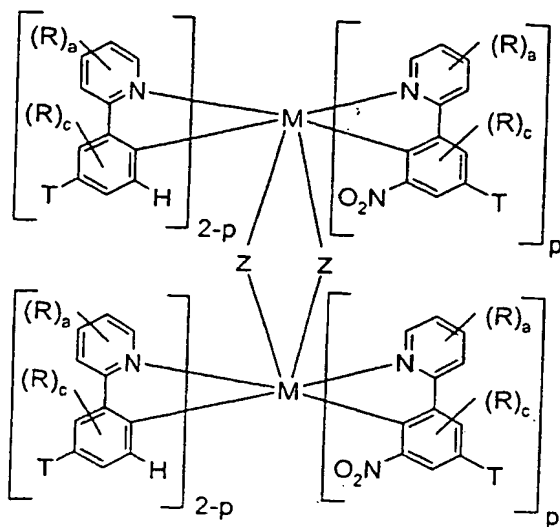
Verbindungen (10)



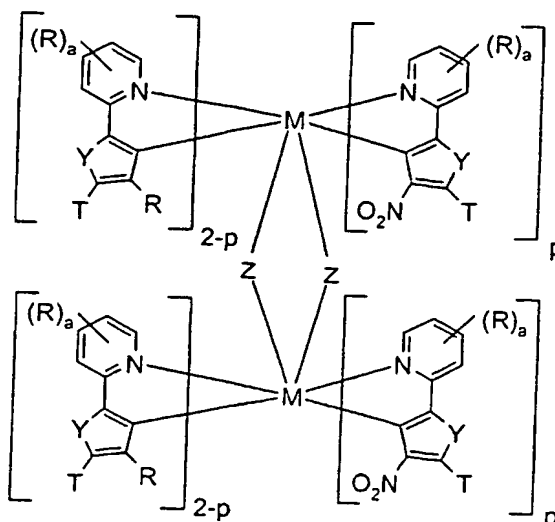
Verbindungen (11)



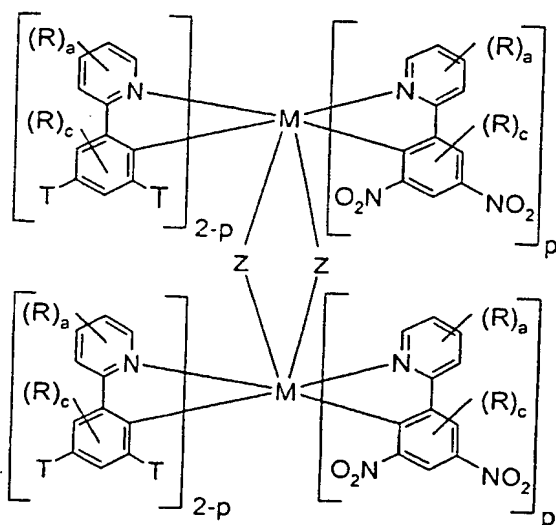
Verbindungen (12)



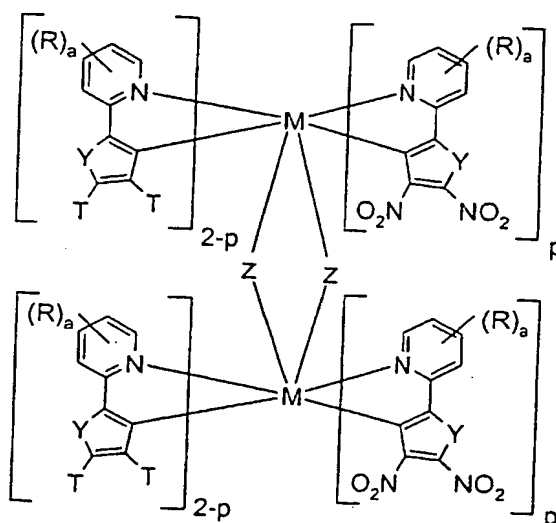
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se,  $NR^1$ ;

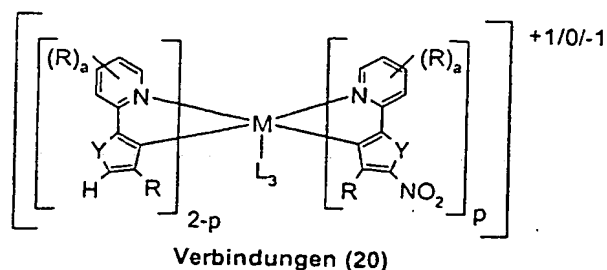
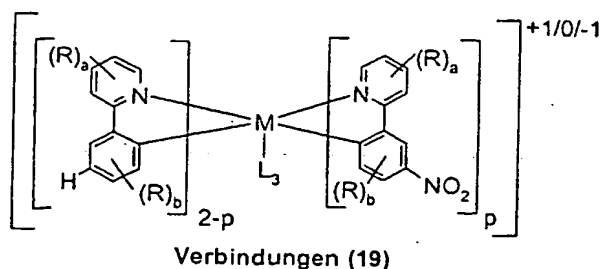
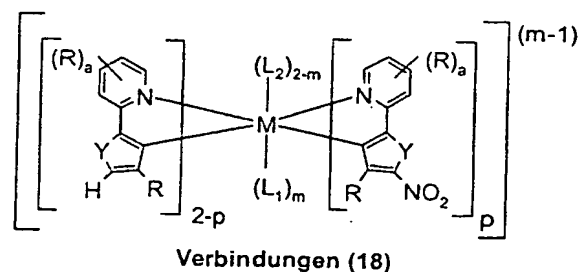
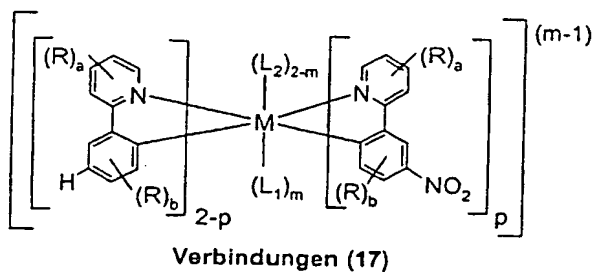
Z ist gleich F, Cl, Br, I,  $O-R^1$ ,  $S-R^1$ ,  $N(R^1)_2$ ;

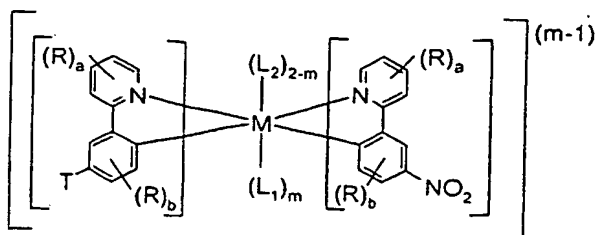
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-SiR^1_2-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ , oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen



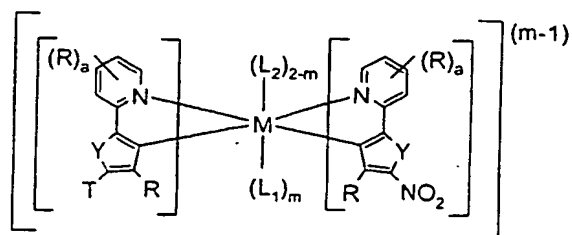
- zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- c ist 0, 1 oder 2;
- p ist 1 oder 2.

4. Verbindung gemäß Formel (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27), (28), (29), (30), (31) und (32):

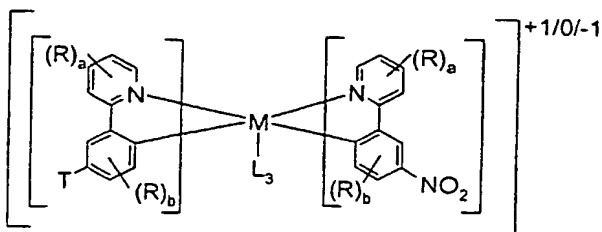




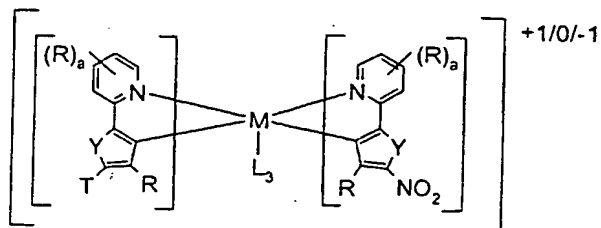
Verbindungen (21)



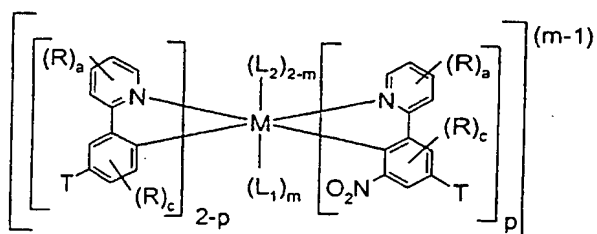
Verbindungen (22)



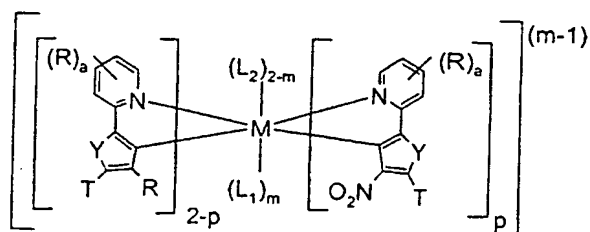
Verbindungen (23)



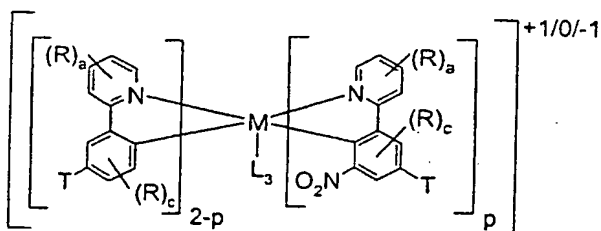
Verbindungen (24)



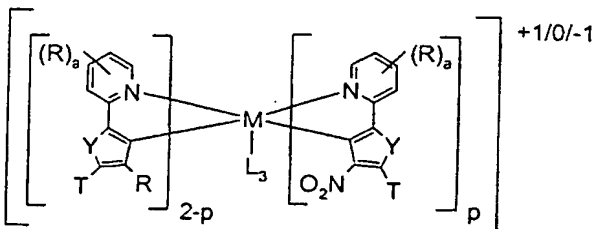
Verbindungen (25)



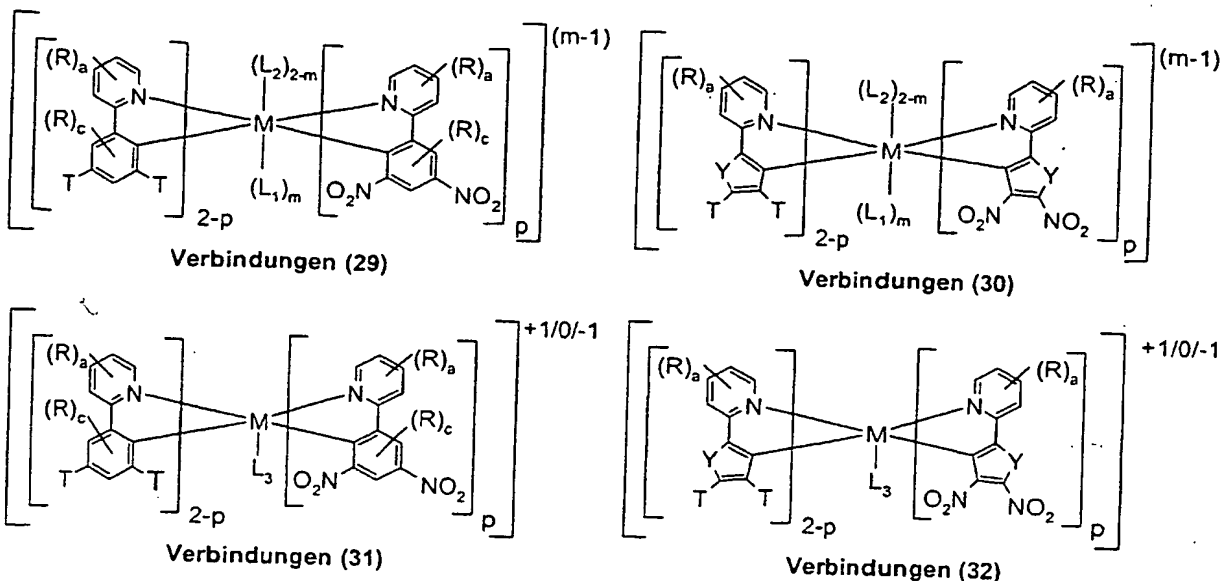
Verbindungen (26)



Verbindungen (27)



Verbindungen (28)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

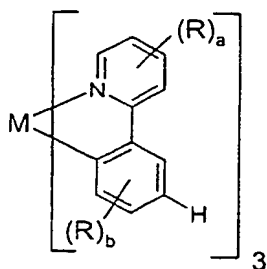
R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

L<sub>1</sub> ist ein neutraler, einzähniger Ligand;

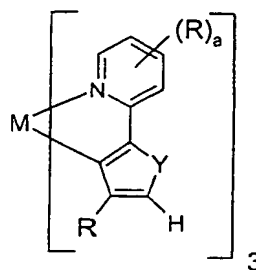
L<sub>2</sub> ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

- $L_3$  ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;  
 $a$  ist 0, 1, 2, 3 oder 4;  
 $b$  ist 0, 1, 2 oder 3;  
 $m$  ist 0, 1 oder 2;  
 $p$  ist 1 oder 2.

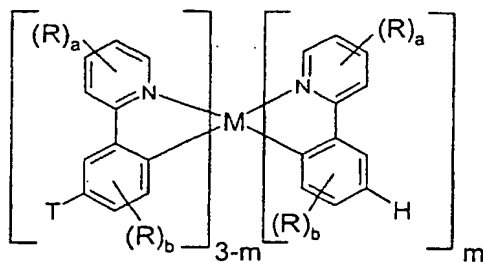
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1 bis 4, durch Umsetzung der Verbindungen (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52), (53), (54), (55), (56), (57), (58), (59), (60), (61), (62), (63) und (64):



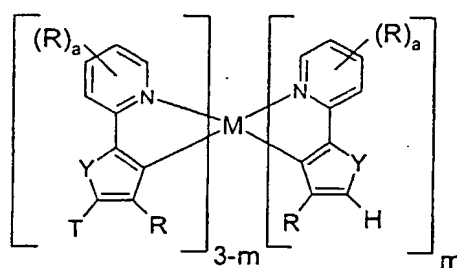
Verbindungen (33)



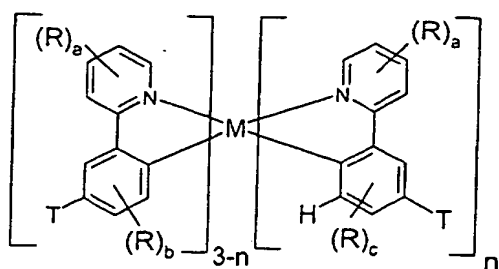
Verbindungen (34)



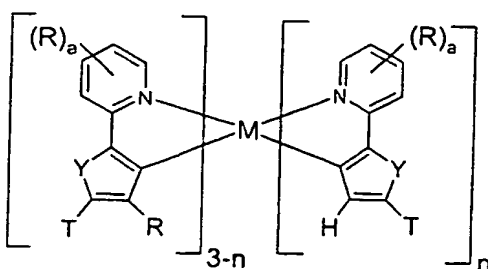
Verbindungen (35)



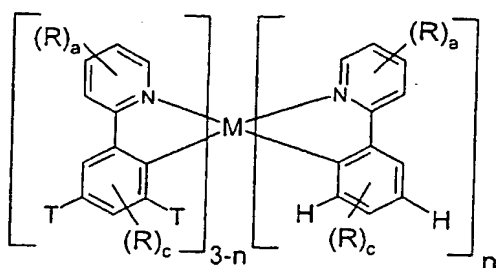
Verbindungen (36)



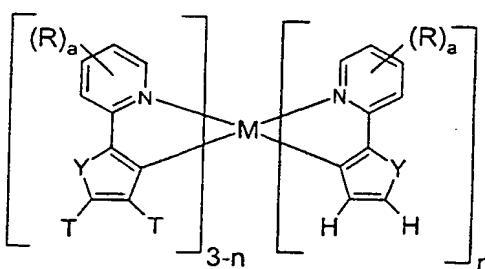
Verbindungen (37)



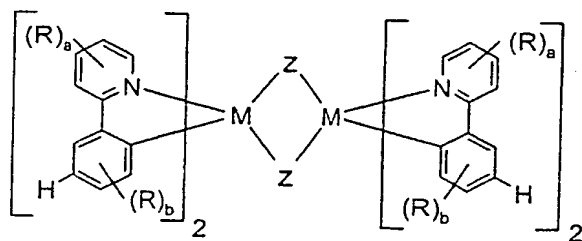
Verbindungen (38)



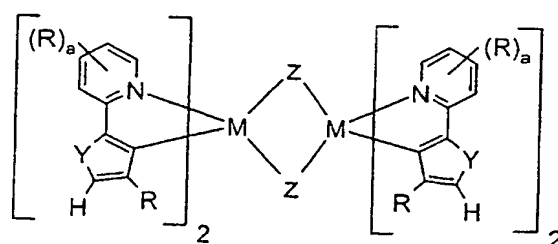
Verbindungen (39)



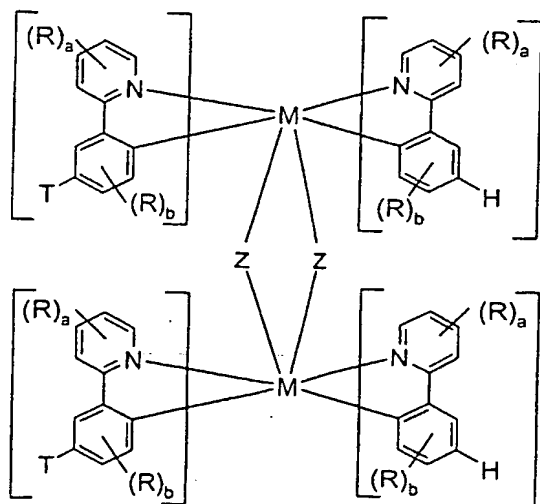
Verbindungen (40)



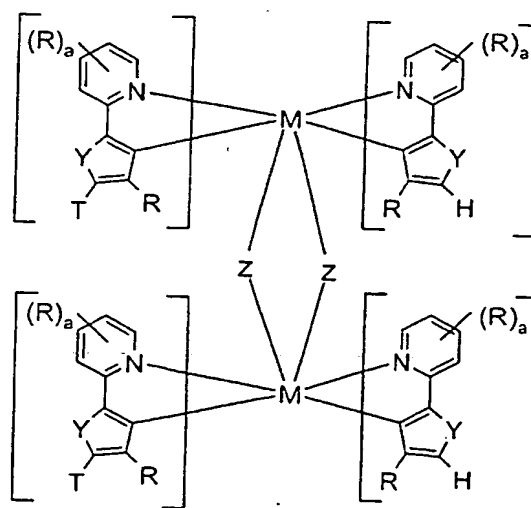
Verbindungen (41)



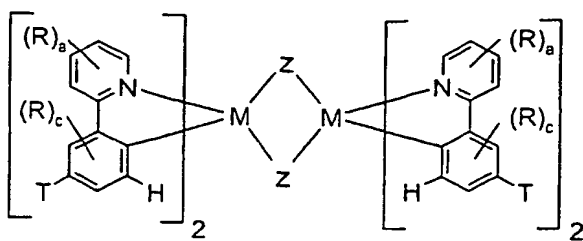
Verbindungen (42)



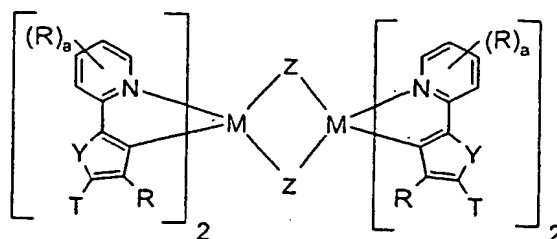
Verbindungen (43)



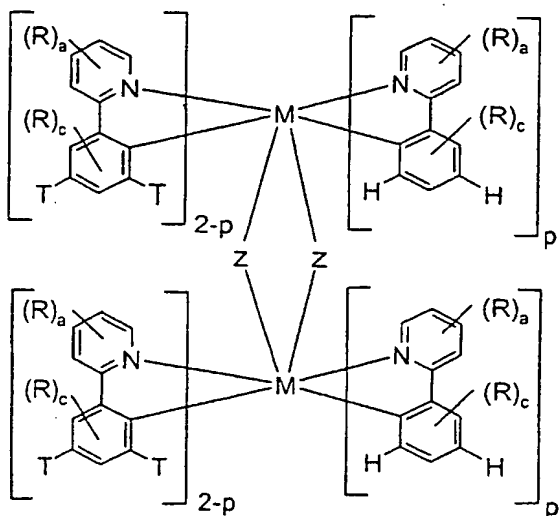
Verbindungen (44)



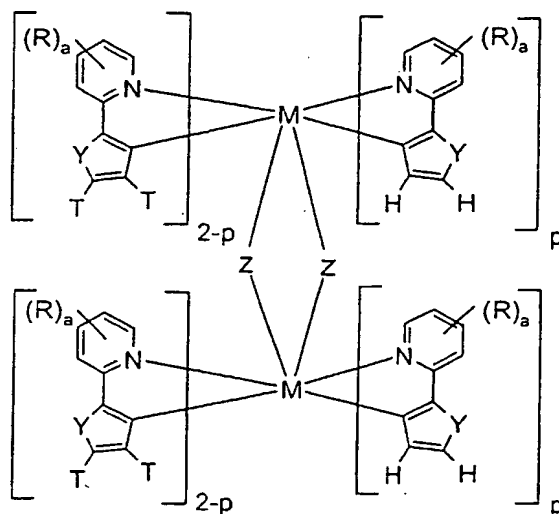
Verbindungen (45)



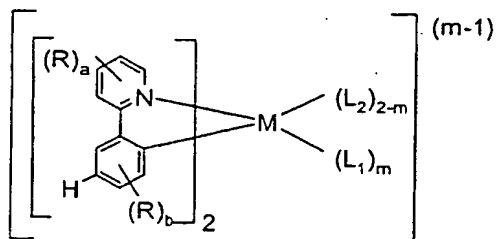
Verbindungen (46)



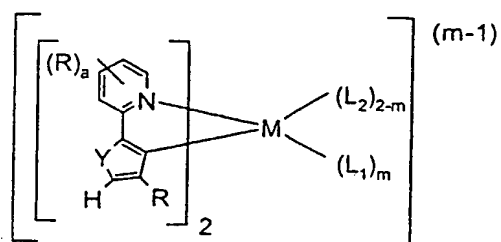
Verbindungen (47)



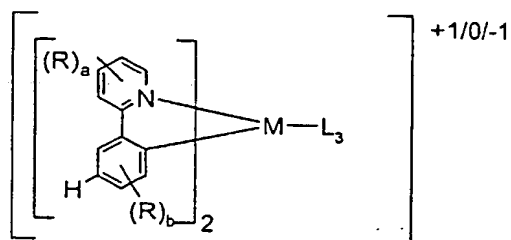
Verbindungen (48)



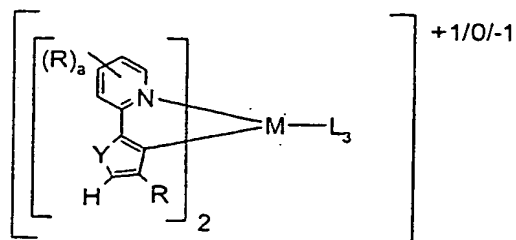
Verbindungen (49)



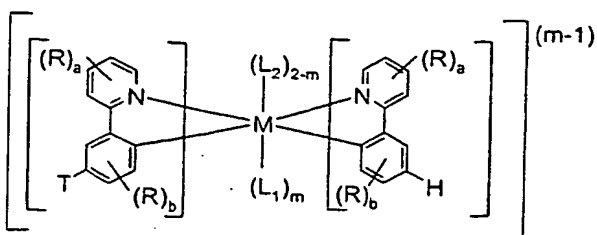
Verbindungen (50)



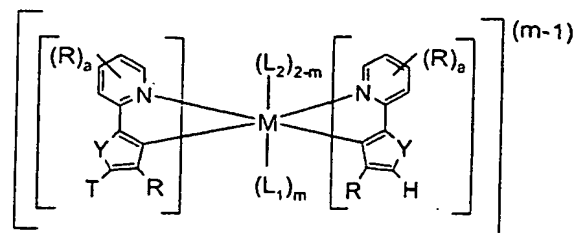
Verbindungen (51)



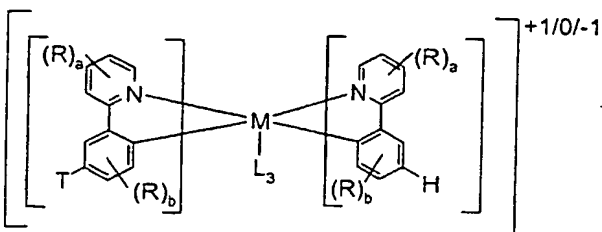
Verbindungen (52)



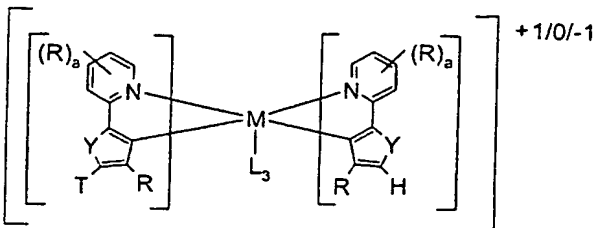
Verbindungen (53)



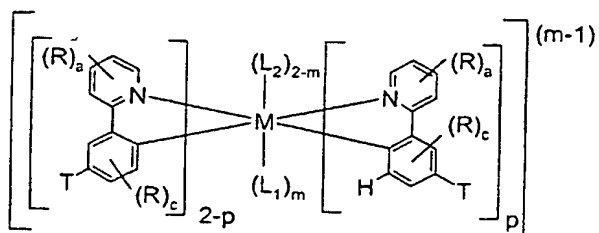
Verbindungen (54)



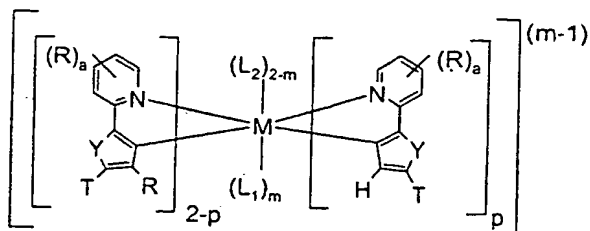
Verbindungen (55)



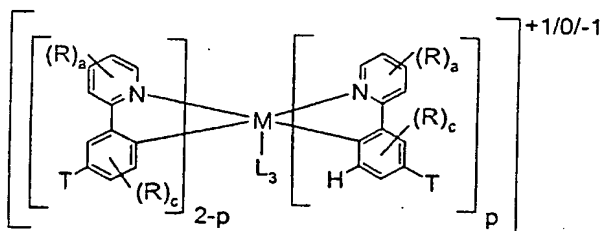
Verbindungen (56)



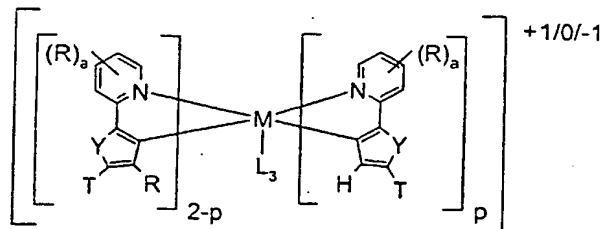
Verbindungen (57)



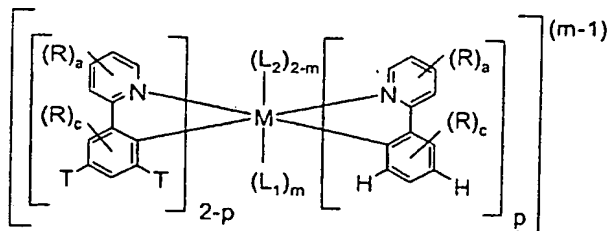
Verbindungen (58)



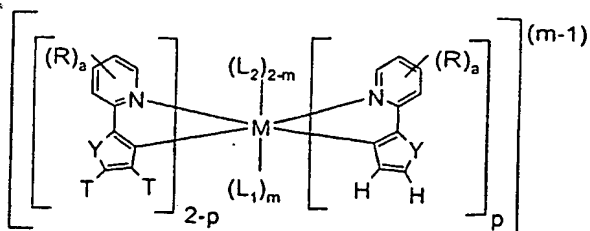
Verbindungen (59)



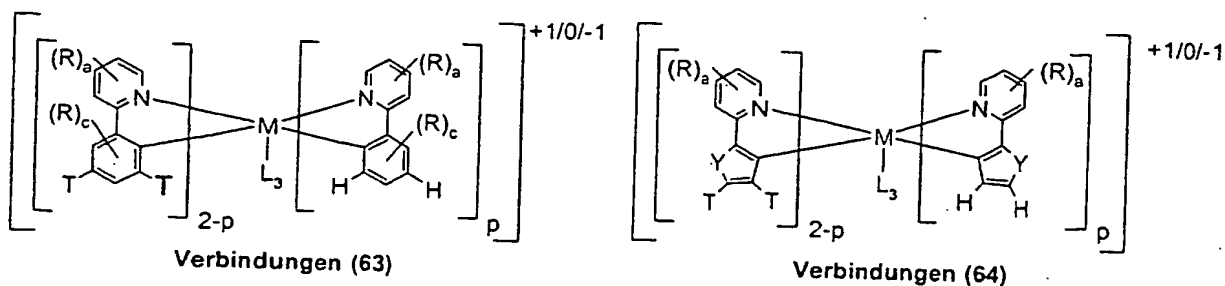
Verbindungen (60)



Verbindungen (61)



Verbindungen (62)

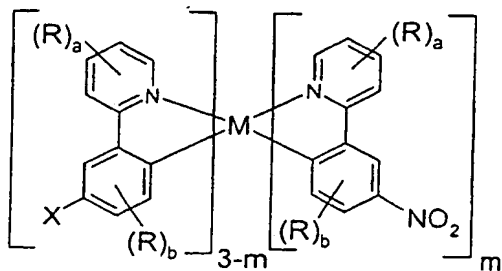


worin M und die Reste und Indizes Y, Z, R, T, R<sup>1</sup>, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, a, b, m, n und p die in Anspruch 1 bis 4 genannten Bedeutungen haben, mit Nitrierungsagentien.

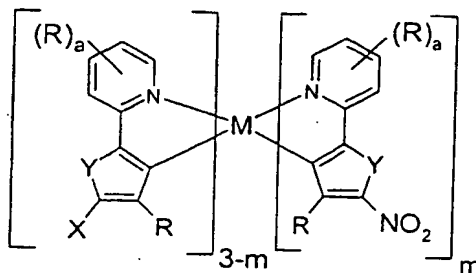
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, verwendet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Distickstofftetroxid oder Distickstoffpentoxid verwendet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Nitroniumsalze des Typs NO<sub>2</sub>A, wobei A ein geeignetes inertes Anion wie BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist, verwendet werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Alkali- oder Erdalkalinitratre wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumnitrat oder Übergangsmetallnitratre wie Eisen(II)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Kobalt(III)-, Nickel(II)- oder Kupfer(II)nitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid oder Gemischen aus diesen verwendet werden.
10. Verbindungen gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels 1H-NMR bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.



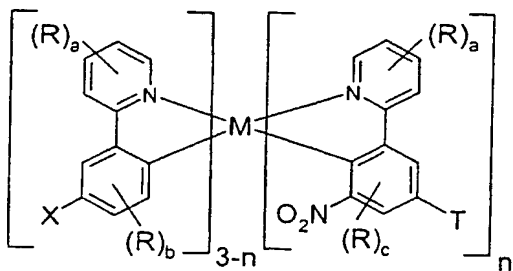
11. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (3'), (4'), (5'), (6'), (7') und/oder (8')



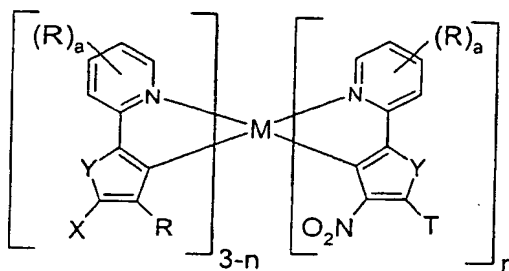
Verbindungen (3')



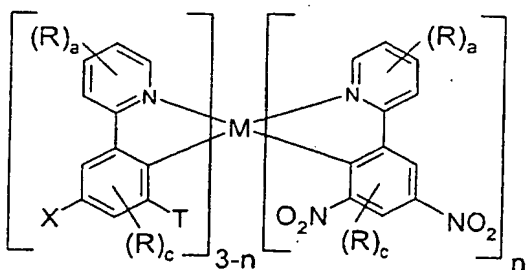
Verbindungen (4')



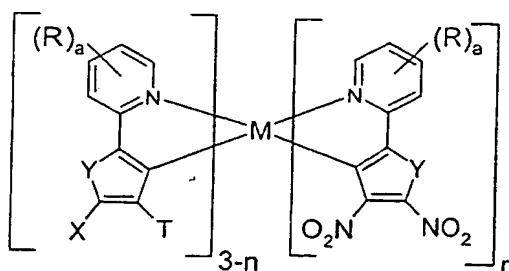
Verbindungen (5')



Verbindungen (6')

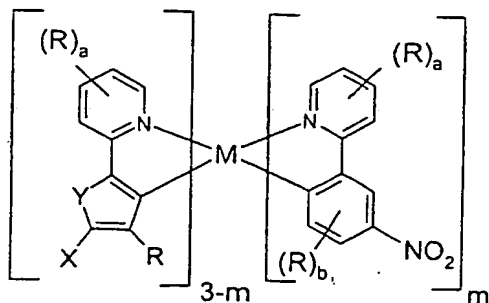


Verbindungen (7')

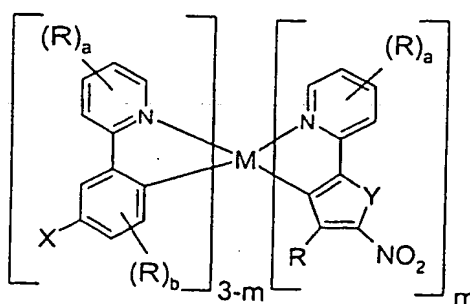


Verbindungen (8')

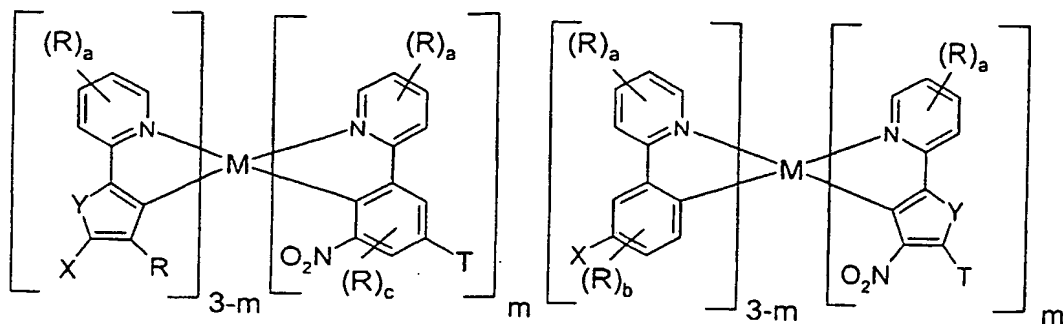
und/oder der Formel (3a'), (4a'), (5a'), (6a'), (7a') und/oder (8a')



Verbindungen (3a')

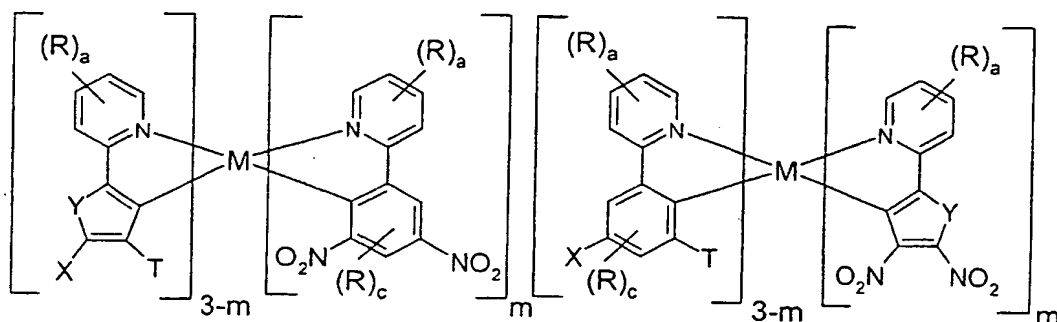


Verbindungen (4a')



Verbindungen (5a')

Verbindungen (6a')



Verbindungen (7a')

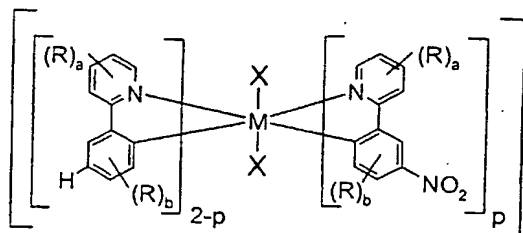
Verbindungen (8a')

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

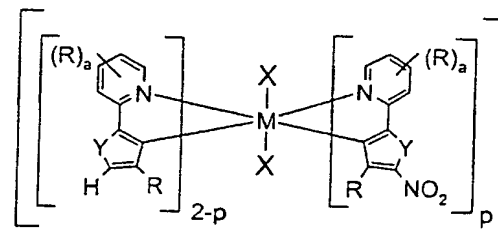
- M Rh, Ir;
- Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen

- zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- $R^1$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3;
- X eine Anbindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt.

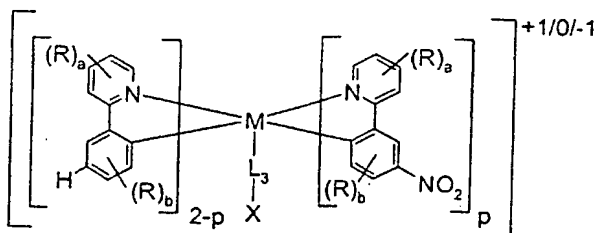
12. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (17'), (18'), (19'), (20'), (21'), (22'), (23'), (24'), (25'), (26'), (27'), (28'), (29'), (30'), (31') und/oder (32')



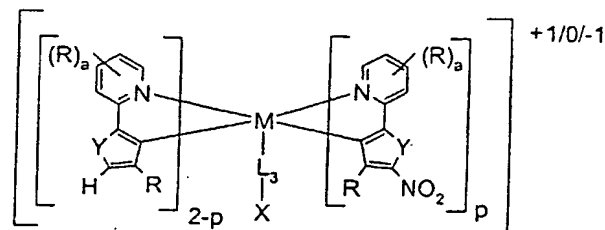
Verbindungen (17')



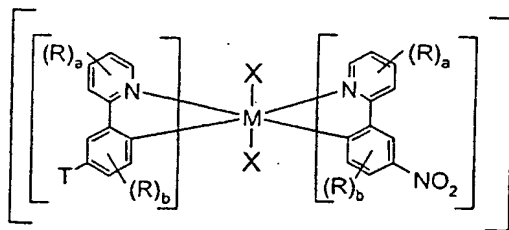
Verbindungen (18')



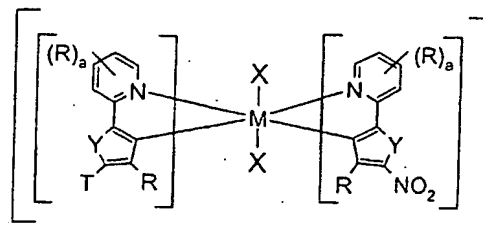
Verbindungen (19')



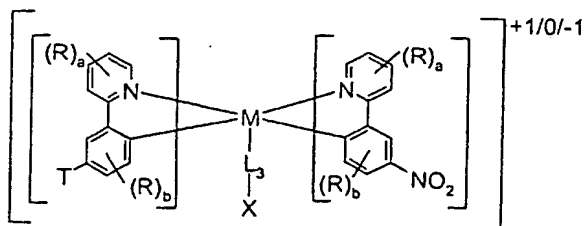
Verbindungen (20')



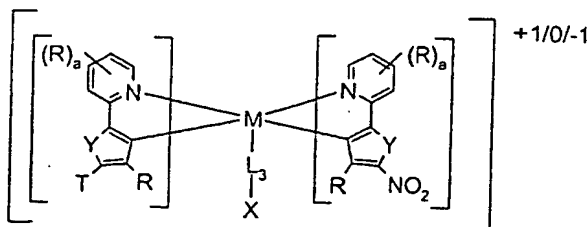
Verbindungen (21')



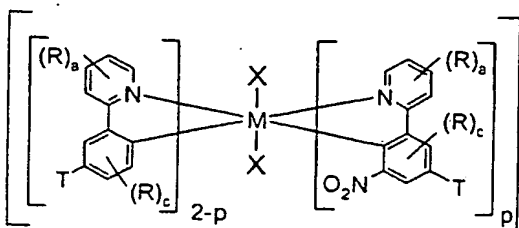
Verbindungen (22')



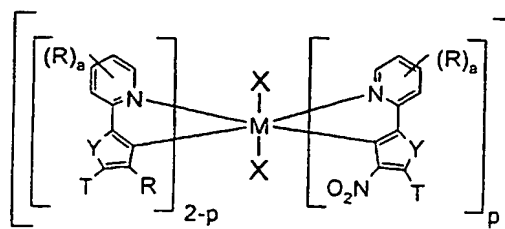
Verbindungen (23')



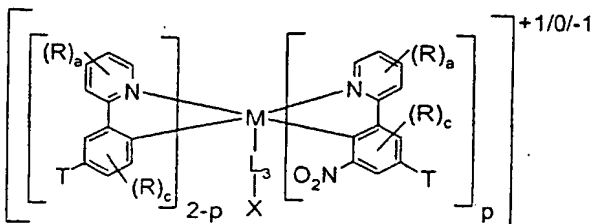
Verbindungen (24')



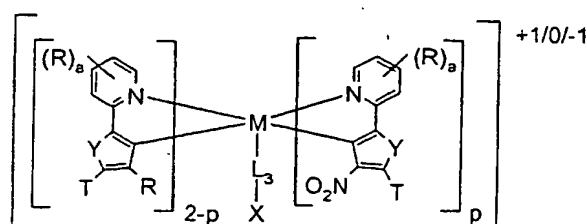
Verbindungen (25')



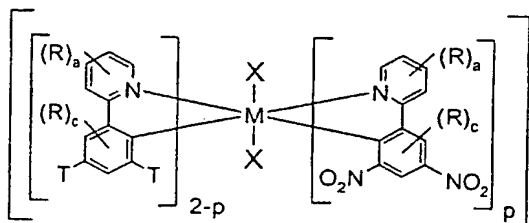
Verbindungen (26')



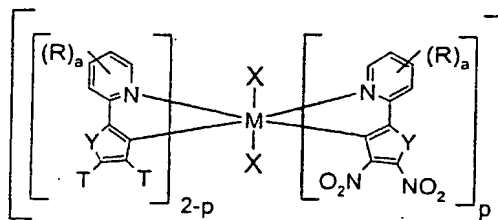
Verbindungen (27')



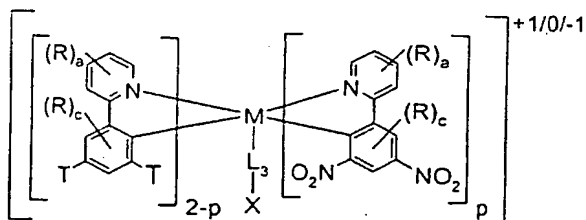
Verbindungen (28')



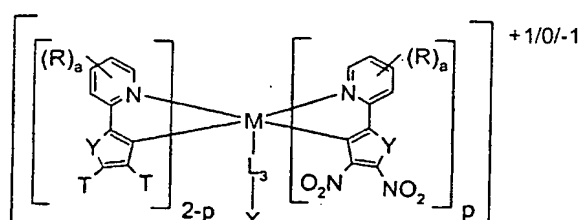
Verbindungen (29')



Verbindungen (30')



Verbindungen (31')



Verbindungen (32')

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se, NR<sup>1</sup>;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- L<sub>1</sub> ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
- L<sub>2</sub> ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;
- L<sub>3</sub> ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 0, 1 oder 2;
- p ist 1 oder 2;
- X eine Anbindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt.

13. Polymere gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Wiederholeinheiten entnommen aus Polyfluorenen, Poly-spirobifluorenen, Poly-para-phenylenen, Poly-carbazolen oder Polythiophenen enthält.

14. Polymere gemäß Anspruch 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Copolymer ist.

15. Polymere gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

16. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

17. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15.

18. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische Leuchtdioden (OLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/10652A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 191 613 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraph '0096!; claim 1; examples 7,8,10,64,65,127,128; tables 3,5,7,16	1,10,16
P,X	JP 2003 073387 A (CANON INC) 12 March 2003 (2003-03-12) Seite 8, Nr. L 126 page 12; example 83	1,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2004

Date of mailing of the international search report

30/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1191613	A	27-03-2002	JP 2003146996 A	21-05-2003
			EP 1191613 A2	27-03-2002
			US 2002064681 A1	30-05-2002
JP 2003073387	A	12-03-2003	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 191 613 A (CANON KK) 27. März 2002 (2002-03-27) Absatz '0096!; Anspruch 1; Beispiele 7,8,10,64,65,127,128; Tabellen 3,5,7,16	1, 10, 16
P, X	JP 2003 073387 A (CANON INC) 12. März 2003 (2003-03-12) Seite 8, Nr. L 126 Seite 12; Beispiel 83	1, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/10652

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1191613 A	27-03-2002	JP 2003146996 A	21-05-2003
		EP 1191613 A2	27-03-2002
		US 2002064681 A1	30-05-2002
JP 2003073387 A	12-03-2003	KEINE	